



Nouvelle méthode d'élaboration par voie sol-gel des couches minces de dioxyde d'étain : Applications à la détection à température ambiante d'ozone et d'ammoniac

Abdelhadi Gaddari

► To cite this version:

Abdelhadi Gaddari. Nouvelle méthode d'élaboration par voie sol-gel des couches minces de dioxyde d'étain : Applications à la détection à température ambiante d'ozone et d'ammoniac. Autre. Université de Franche-Comté, 2013. Français. NNT : 2013BESA2012 . tel-01020790

HAL Id: tel-01020790

<https://theses.hal.science/tel-01020790>

Submitted on 11 Sep 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de :

Docteur de l'Université de Franche-Comté

Spécialité : Chimie

par

Abdelhadi GADDARI

le 02 juillet 2013

Nouvelle méthode d'élaboration par voie sol-gel des couches minces de dioxyde d'étain : Applications à la détection à température ambiante d'ozone et d'ammoniac.

Laboratoire Chrono-Environnement UMR CNRS 6249

Commission d'Examen

Président de Jury	M. LAHCINI	Professeur	Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc
Rapporteurs	H. AHAMDANE	Professeur	Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc
	A. BENLHACHEMI	Professeur	Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc
	Y. GAGOU	Maître de Conf., HDR	l'université de Picardie Jules Verne, Amiens, France
Examineurs	C. MAVON	Ingénieur de recherche RF	Université de Franche-Comté, Besançon, France
	J.B. SANCHEZ	Maître de Conf.	Université de Franche-Comté, Besançon, France
Directeurs de thèse	M. AMJOUD	Professeur	Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc
	F. BERGER	Maître de Conf., HDR	Université de Franche-Comté, Besançon, France

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences Semlalia-Marrakech

pour obtenir le grade de :

Docteur

CED : Sciences et Techniques

Spécialité : Chimie et Développement

**Nouvelle méthode d'élaboration par voie sol-gel des couches minces de
dioxyde d'étain : Applications à la détection à température ambiante
d'ozone et d'ammoniac.**

par :

Abdelhadi GADDARI

(Master : *Matériaux : Application & Élaboration*)

Soutenue le 02 juillet 2013 devant la commission d'examen :

Président de Jury	M. LAHCINI	Professeur	Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc
Rapporteurs	H. AHAMDANE	Professeur	Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc
	A. BENLHACHEMI	Professeur	Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc
	Y. GAGOU	Maître de Conf., HDR	l'université de Picardie Jules Verne, Amiens, France
Examineurs	C. MAVON	Ingénieur de recherche RF	Université de Franche-Comté, Besançon, France
	J.B. SANCHEZ	Maître de Conf.	Université de Franche-Comté, Besançon, France
Directeurs de thèse	M. AMJOUD	Professeur	Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc
	F. BERGER	Maître de Conf., HDR	Université de Franche-Comté, Besançon, France

*A ma femme,
A mes parents,
A toute ma famille,*

Remerciements

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une thèse de Doctorat en co-tutelle entre l'Université Cadi Ayyad de Marrakech, Maroc et l'Université de Franche-Comté de Besançon, France. Il a été effectué au sein des laboratoires de Matière Condensée et Nanostructures (LMCN) de la Faculté des Sciences et Techniques Guéliz (FSTG) de Marrakech, et de Chrono-Environnement UMR CNRS 6249, UFR ST de Besançon.

Cette thèse est le fruit d'une collaboration scientifique subventionnée par le Programme d'Action Intégrée Volubilis (Projet: MA/09/204). Je remercie vivement les responsables de ce programme de coopération scientifique pour leur aide financière.

Ces travaux de recherche ont été effectués sous la direction de Monsieur M'barek AMJOUD (Maroc) et de Monsieur Franck BERGER (France). Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude pour m'avoir accueilli au sein de leurs équipes, pour leur encadrement de qualité et pour m'avoir accordé leur confiance. Je les remercie également pour avoir toujours été disponibles, pour m'avoir guidée tout en me laissant libre dans mes choix et pour leur soutien scientifique et humain. A mes deux co-directeurs Monsieur Mohammed LAHCINI (Maroc) et Monsieur Jean-Baptiste SANCHEZ (France), j'adresse mes plus vifs remerciements pour leur aide, leur gentillesse au quotidien, leur encouragements et leurs soutiens dans les moments difficiles.

Que Messieurs Abdeljali BENLHACHEMI, Professeur à la Faculté des Sciences – Agadir, Hamid AHAMDANE, Professeur à la Faculté des Sciences Semlalia – Marrakech et Yaovi GAGOU Maître de Conférences HDR à l'université de Picardie Jules Verne – Amiens trouvent ici l'expression de toute ma reconnaissance pour avoir accepté de jurer mon travail et d'en être les rapporteurs.

Je remercie également Monsieur Christophe MAVON, Ingénieur de recherches au laboratoire Chrono-Environnement UMR CNRS 6249 d'avoir accepté d'examiner ce travail.

À tous les membres de Laboratoire Chrono-Environnement UMR CNRS 6249, je vous remercie pour tous les bons moments passés ensemble au laboratoire. J'adresse également mes remerciements à Monsieur Etienne Godard, technicien du laboratoire, pour leur apport expérimental concernant la partie banc de mesure et acquisition des réponses.

Une thèse ne pourrait se faire sans l'aide d'un grand nombre de personnes. Je tiens à remercier l'ensemble du personnel du Département des Sciences Chimiques de la FSTG et du Centre d'Analyses et de Caractérisations (CAC) de Marrakech pour leurs aides et leurs encouragements.

Je voudrais également exprimer toute ma sympathie aux thésards, anciens et nouveaux des deux laboratoires, qui ont contribué par leur bonne humeur à l'ambiance agréable que j'ai appréciée tout au long de la préparation de cette thèse.

Enfin, que ma femme, mes parents, mes sœurs, mes frères, mes amis, reçoivent ma plus grande reconnaissance pour leur soutien constant et leurs conseils avisés tout au long de ce travail.

Table des matières

Introduction	1
---------------------------	----------

Chapitre I. Généralités sur les capteurs de gaz

I.1. Capteurs chimiques de gaz	7
I.1.1 Définition	7
I.1.2 Principales caractéristiques des capteurs de gaz.....	9
I.2. Matériaux à base d'oxydes semi-conducteurs pour l'élaboration de couches sensibles aux gaz.....	10
I.3. Généralités sur les capteurs à base de dioxyde d'étain	12
I.3.1. Structure cristallographique	12
I.3.2. Propriétés physico-chimique du dioxyde d'étain.....	13
I.3.3. Principe de détection de gaz par un capteur à base de SnO ₂	16
I.3.4. Joints de grains et effets de tailles.....	17
I.3.5. Influence de l'humidité relative	18
I.3.6. Constituants et mode de fonctionnement du capteur résistif	19
I.4. Capteurs chimiques résistifs sensibles à température ambiante.	21
I.4.1. Oxydes métalliques nanostructurés.....	22
I.4.2. Oxydes nanostructurés dopés	24
I.4.3. Oxydes composites	25
I.4.4. Nanotubes de carbone.....	27
I.4.5. Capteurs à base de polymères conducteurs	30
I.5. Détection de l'ammoniac et de l'ozone par les capteurs résistifs : état de l'art.....	30
I.5.1 L'ozone (O ₃).....	30
I.5.2 L'ammoniac (NH ₃).....	36
I.6 Synthèse et objectif de l'étude.....	41
Liste des figures du chapitre I :.....	42
Liste des tableaux du chapitre I :.....	43
Index des références bibliographiques du chapitre I :.....	44

Chapitre II. Synthèse et caractérisations des matériaux sensibles

II.1. Méthodes de caractérisation utilisées	59
II.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	59
II.1.2. Microscopie électronique à balayage	60
II.1.3. Diffraction des rayons X	60
II.1.4. Spectroscopie de photoélectrons X	61
II.1.5. Mesure de l'angle de contact.....	61
II.2. Synthèse des nanomatériaux par voie sol-gel.....	62
II.2.1. La méthode sol-gel.....	62

II.2.2. Les procédés sol-gel en milieu aqueux	63
II.2.3. Les procédés sol-gel en milieu alcoolique	65
II.2.4. Dépôt de couche minces par voie sol-gel (dip-coating)	69
II.2.5. Cas de l'oxyde d'étain	69
II.3. Préparation par voie sol-gel des matériaux à base de SnO₂	70
II.3.1. Synthèse par voie aqueuse	71
II.3.2. Synthèse par voie alcoolique	72
II.3.3. Contrôle de la croissance de SnO ₂ en solution par ajout de Triton X-100®	73
II.3.4. Elaboration des couches sensibles de dioxyde d'étain	74
II.3.5. Traitement thermique des couches et des xérogels	74
II.4. Caractérisation des matériaux à base de SnO₂ élaborés par voies sol-gel	74
II.4.1. Caractérisation par l'absorption dans l'infra-rouge (IR)	74
II.4.2. Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)	78
II.4.3. Étude par diffraction des rayons X	80
II.4.4. Mesure d'angle de contact	84
II.5. Caractérisation des matériaux à base de SnO₂-TX	85
II.5.1. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge (IR)	85
II.5.2. Etude par diffraction des rayons X	86
II.5.3. Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)	89
II.5.4. Mesure de l'angle de contact	91
II.6. Conclusion	91
Liste des figures du chapitre II :	93
Liste des tableaux du chapitre II :	94
Index des références bibliographiques du chapitre II :	95

Chapitre III. Élaboration de couches sensibles à base de dioxyde d'étain : application à la détection d'ozone et d'ammoniac à température ambiante.

III.1. Introduction	99
III.2. Élaboration des capteurs de gaz	100
III.2.1. Fabrication des électrodes support	100
III.2.2. Dépôt de la couche sensible sur les électrodes	102
III.3. Dispositifs d'acquisition des réponses électriques des capteurs et de génération d'atmosphères calibrées	103
III.3.1. Acquisition des réponses électriques des capteurs	103
III.3.2. Dispositif de génération d'atmosphères calibrées	104
III.3.3. Procédure expérimentale d'acquisition des réponses électriques	106
III.4. Détection de l'ozone	107
III.4.1. Détection à température ambiante	107
III.4.2. Influence de la température de fonctionnement sur la réponse à O ₃	109
III.4.3. Réponse du capteur en fonction de la concentration en ozone	110
III.4.4. Influence de la température de recuit	111
III.4.5. Influence du temps de recuit	112
III.4.6. Discussion	113
III.5. Détection de l'ammoniac	116
III.5.1. Influence de la température de recuit	117
III.5.2. Influence du temps de recuit	119

III.5.3. Influence de la température de travail	120
III.5.4. Répétabilité à court terme du capteur	121
III.5.5. Influence de la concentration en NH_3 sur les réponses électriques	122
III.5.6. Détection de NH_3 par les couches $\text{SnO}_2(\text{aq})$	123
III.5.7. Discussion	126
III.6. Conclusion	128
Liste des figures du chapitre III :	130
Liste des tableaux du chapitre III :	131
Index des références bibliographiques du chapitre III :	132

Chapitre IV. Amélioration des propriétés de détection de SnO_2 par ajout de dispersant

Introduction	135
IV.1. Détection de l'ozone.....	135
IV.1.1. Détection à température ambiante	135
IV.1.2. Influence de la température de fonctionnement sur la réponse à O_3	139
IV.2. Détection de l'ammoniac	141
IV.2.1. Détection à température ambiante	141
IV.2.2. Influence de la température de fonctionnement	146
IV.2.3. Comparaison des caractéristiques des capteurs élaborés avec et sans TX-100	148
IV.3. Conclusion.....	149
Liste des figures du chapitre IV :	150
Liste des tableaux du chapitre IV :	150
Index des références bibliographiques du chapitre IV :	151
Conclusion générale	153
ملخص.....	156
Abstract	158
Résumé	160

Introduction

Les préoccupations actuelles de la protection de l'environnement se focalisent sur la qualité de l'air dans l'industrie, les villes et les foyers domestiques. Cette forte tendance à vouloir contrôler la pureté de l'air a conduit au développement des capteurs chimiques de gaz en essor spectaculaire et florissantes dernières décennies. Pour se persuader de la croissance exponentielle des recherches dédiées au développement de capteurs chimiques, il suffit de comptabiliser le nombre de publications dans les revues scientifiques spécialisées «Sensors and Actuators» ainsi que dans les congrès spécialisés « Eurosensors » (la 27^{ème} édition aura lieu au Barcelone en juin 2013), « the International Meeting on Chemical Sensors » (15^{ème} rencontre en Argentine en mars 2014). La Figure 1 illustre l'évolution du nombre d'articles relatifs aux capteurs de gaz répertoriés sur Science-Direct depuis les années 1970. Parallèlement au développement de la recherche, le marché industriel des capteurs chimiques connaît lui aussi une très forte croissance (+9,6%/an) depuis la fin des années 2000 avec un volume estimé par Global Industry Analysts Inc à 13 milliards de dollars en 2011 et devrait atteindre 21 milliards de dollars en 2016. La Figure 2 schématise la tendance croissante du marché mondial des capteurs de gaz [1].

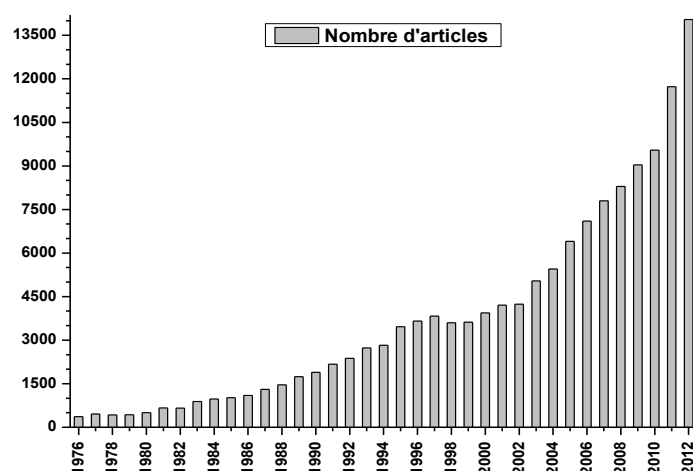


Figure 1 : Nombre d'articles sur les capteurs de gaz uniquement sur la base de référence «science direct».

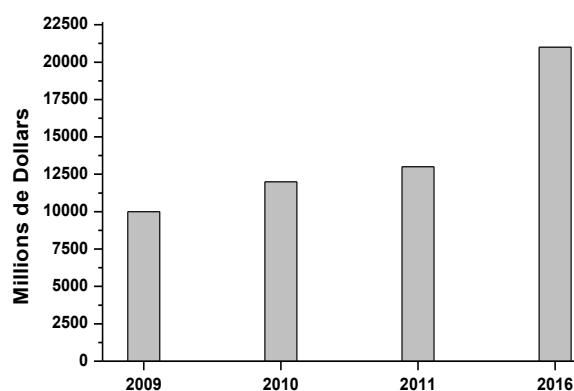


Figure 2 : Marché des capteurs chimiques de gaz dans le monde, 2009-2016 (en millions de dollars) [1, 2].

En raison des préoccupations actuelles en matière d'environnement, de sécurité et de contrôle des procédés, ce marché est voué à une progression croissante. En effet, ces dispositifs de

détection offrent potentiellement des applications dans les principaux domaines qui sont le transport, l'environnement, la santé, l'industrie et l'agroalimentaire.

Ce sujet d'actualité a également suscité l'intérêt de différentes composantes de la communauté internationale (gouvernementale, civile, scientifique, juridique et économique). En effet, pour définir les taux de toxicité des gaz polluants tels que le monoxyde de carbone CO, les oxydes d'azotes NO_x, les hydrocarbures, l'ammoniac, ou encore l'ozone, de nouvelles normes ont été instaurées. Selon la directive européenne N° 2008/50/CE du 21 mai 2008, la valeur limite journalière d'ozone pour la protection de la santé humaine est de 120 µg.m⁻³ et selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), le seuil olfactif de l'ammoniac est de l'ordre de 10 mg.m⁻³. Cette même organisation (OMS) a tiré la sonnette d'alarme en mettant en avant les coûts humains et économiques liés aux conséquences dramatiques de la pollution atmosphérique. Celle-ci serait à l'origine de 6% de la mortalité annuelle dans les pays européens. Cette prise de conscience est notamment confirmée par le nombre important de rencontres consacrées à l'étude de ce fléau (le dernier sommet de la terre, dit aussi "Rio + 20", s'est tenu pour la seconde fois à Rio de Janeiro, en juin 2012) en vue de prendre des mesures visant à durcir les normes en matière de contrôle de la pollution atmosphérique et de la qualité de l'air aussi bien en extérieur qu'en intérieur (ateliers, habitats, habitacles,...).

Afin de répondre à ces futures réglementations, il importe de réaliser un réseau de surveillance continue des gaz dangereux pour la santé et l'environnement. Une telle surveillance permettrait la prise de décisions adéquates sur les mesures d'atténuation de l'émission de ces gaz. Face à ces données inquiétantes, de nombreux pays, dont le Maroc, ont pris conscience que l'amélioration de la qualité de l'air devenait l'une des priorités nationales; ceci d'autant plus que les conséquences économiques de la dégradation de l'atmosphère se chiffrent en milliards de DH. Un contrôle précis de la qualité de l'air nécessite la multiplication du nombre de sites de mesure. Il est évident que chaque site de mesure ne peut pas être équipé de moyens d'investigations classiques de laboratoire, encombrants et coûteux. Face à ce constat, l'une des solutions envisagée est le développement de capteurs de gaz. Dans la littérature mais aussi dans le commerce, on trouve divers équipements de détection de gaz qui utilisent des capteurs électrochimiques, des capteurs à base d'oxydes métalliques de type résistif, des capteurs catalytiques ou encore piézoélectriques, etc... L'intérêt croissant pour ces capteurs aussi bien dans le domaine de la recherche qu'en industrie trouve plusieurs raisons. Citons entre autre, la miniaturisation des composants permettant la réalisation d'un grand nombre de capteurs sur un même wafer de silicium réduisant ainsi la taille et le coût de fabrication grâce aux technologies de la microélectronique.

Parmi les capteurs les plus développés à ce jour, les capteurs de gaz à base de matériaux semiconducteurs sont non seulement bien adaptés aux techniques de la microélectronique mais intègrent également une grande diversité de matériaux tels que les oxydes métalliques, les polymères semiconducteurs et autres composites. Les capteurs chimiques à base d'oxydes métalliques sont les plus utilisés en raison de leur bonne sensibilité aux gaz; Ils ont été développés et commercialisés pour la première fois par Seiyama et Taguchi dans les années 60 [3]. Ils utilisaient le ZnO puis le SnO₂ comme matériaux sensibles pour la détection des gaz de pétrole liquéfiés. Dès lors, de nombreux travaux de recherches ont été réalisés et le sont encore à ce jour pour améliorer les performances de ces capteurs chimiques. Aujourd'hui, les capteurs développés présentent des sensibilités importantes à de nombreux composés chimiques, mais leurs principaux défauts sont leur consommation électrique importante, leur prix de revient, leur instabilité dans le temps, leur manque de sélectivité et leur température de fonctionnement élevée.

Parmi les recommandations de la recherche sur les capteurs de gaz semi-conducteurs cités dans la feuille de route établie lors du forum international « MNT Gas Sensor Forum » en décembre 2006 [1], nous citons :

- l'amélioration de la sélectivité et de la stabilité des capteurs de gaz;
- la recherche de la méthodologie d'optimisation des matériaux de détection;
- la détection des gaz à température ambiante.

L'un des principaux facteurs agissant sur les performances de ces capteurs est la température de fonctionnement, généralement assez élevée ($T > 300^{\circ}\text{C}$), qui est un facteur essentiel pour catalyser les réactions physico-chimiques entre le matériau sensible et le gaz. Néanmoins le fonctionnement à température élevée engendre en contrepartie non seulement une augmentation de la consommation énergétique nécessaire au chauffage de l'élément sensible mais également l'évolution de ses propriétés physico-chimiques induisant inévitablement une dérive des réponses électriques à long terme. Cette température élevée peut aussi poser des problèmes de dégradation thermique des molécules des gaz à détecter et limite la détection des gaz explosifs. Pour toutes ces raisons, la possibilité de détection des gaz à température ambiante apparaît comme étant l'un des paramètres clés au regard du développement de capteurs chimiques efficaces en termes de stabilité et de consommation énergétique.

Plusieurs voies ont été envisagées dans la littérature pour abaisser la température de fonctionnement des capteurs chimiques :

- Excitation par irradiation UV ;
- Fonctionnalisation des surfaces sensibles ;
- Utilisation d'oxydes mixtes;
- Dopage des capteurs par des éléments nobles ;
- Modification des oxydes par des matrices polymériques ;
- Développement de couches à base de nanomatériaux (nanotubes de carbone) ;
- Utilisation de composés hybrides oxyde métallique/nanotubes de carbone

Toutefois, l'ajout de ces dopants ou additifs au matériau de base (oxyde métallique) ou la fonctionnalisation de la surface augmentent le coût des capteurs et limite par conséquent leur utilisation. Ainsi, des capteurs de gaz simples et peu coûteux pouvant fonctionner à température ambiante doivent être développés. C'est autour de cet axe que s'articule l'objectif de ce mémoire de thèse.

Ce rapport s'organise en quatre grandes parties.

La première partie est consacrée à un tour d'horizon bibliographique sur les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques, les problèmes posés par l'utilisation de ce type de capteurs, ainsi que les voies de recherche existantes dans la littérature pour améliorer leurs performances de fonctionnement.

La seconde partie concerne la présentation du procédé sol-gel utilisé par voies aqueuse et organique pour la préparation des nanoparticules de dioxyde d'étain destinées à l'élaboration des couches sensibles des capteurs dont nous envisageons le développement. Les résultats de caractérisations physico-chimiques des matériaux développés seront également présentés dans cette partie du manuscrit.

La troisième partie est essentiellement dédiée à l'utilisation des couches à base de dioxyde d'étain précédemment développées, pour la détection de traces d'ammoniac et d'ozone. Les

performances des différents capteurs élaborés à partir des couches sensibles de dioxyde d'étain sont présentées et corrélées aux conditions d'élaborations des couches sensibles (température et durée du recuit). Des mécanismes réactionnels de détection de l'ozone et de l'ammoniac sont proposés dans ce chapitre.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude de l'amélioration des propriétés de détection des couches sensibles par ajout de dispersant dans les sols d'étain. Après une phase d'optimisation des conditions d'élaboration (température et durée du recuit et teneur en dispersant), les performances des capteurs modifiées par le surfactant seront comparées à celles des capteurs non modifiés. Cette comparaison permettra de montrer l'intérêt de modifier les couches sensibles par ajout de dispersant pour améliorer les sensibilités de détection de l'ozone et de l'ammoniac par les capteurs développés dans le cadre de ce travail de thèse.

Références bibliographiques :

[1] Philippe Menini, Du capteur de gaz à oxydes métalliques vers les nez électroniques sans fil, Habilitation à diriger des recherches, l'Université Paul Sabatier de Toulouse (2011).

[2] Instrumentation and sensors, IAS006D - March 2011.
<http://www.bccresearch.com/report/sensors-technologies-markets-ias006d.html?tab=highlight&highlightKeyword=sensor>.

[3] N. Taguchi, Gas detecting device, U. S. Patent, (1971) N°. 3 631 436.

CHAPITRE I

Généralités sur les capteurs de gaz

L'objectif principal de cette thèse concerne le développement de couches sensibles permettant la détection de deux polluants, l'ozone et l'ammoniac, à température ambiante. Dans ce cadre, le premier chapitre fait une synthèse de l'état de l'art relatif à l'utilisation de capteurs chimiques pour la détection de ces deux composés cibles. Une première partie concernera tout d'abord les capteurs chimiques à base d'oxyde métallique au sens large. Ensuite, une seconde partie concernera plus précisément les capteurs à base de dioxyde d'étain, matériau sensible constituant le matériau d'intérêt de cette thèse. Les propriétés physico-chimiques de ce matériau ainsi que les mécanismes de détection de composés chimiques par des capteurs à base de dioxyde d'étain feront essentiellement l'objet de cette seconde partie. Une troisième partie fera la synthèse des possibilités de détection de divers composés chimiques à température ambiante en utilisant des capteurs chimiques résistifs. Enfin, la dernière partie de ce chapitre concernera quant à elle la présentation des différentes possibilités de détection de l'ozone et de l'ammoniac par des capteurs chimiques résistifs.

I.1. Capteurs chimiques de gaz

I.1.1 Définition

Un capteur chimique est un dispositif qui transforme une information chimique, comme la concentration ou la composition d'un échantillon à analyser, en un signal exploitable (électrique ou optique). De façon générale, les capteurs chimiques de gaz comportent deux principales parties comme présentées sur la figure I.1. D'une part, un matériau sensible permettant la reconnaissance du composé cible avec lequel il interagit et d'autre part, un système transducteur transformant l'interaction entre le composé cible et l'élément sensible en une quantité mesurable. Cette interaction se manifeste dans la plupart des cas par une modification des caractéristiques physiques du matériau sensible (charges, impédance, permittivité).

Un capteur chimique de gaz est donc capable de fournir une information représentative de la présence ou de la concentration d'un composé chimique dans un mélange gazeux.

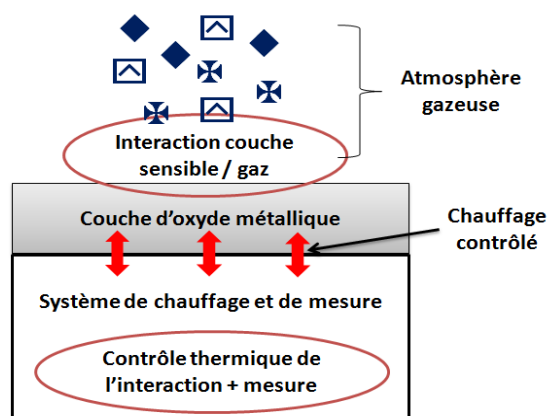


Figure I.1 : Schéma fonctionnel d'un capteur de gaz semi-conducteur.

Les capteurs chimiques de gaz sont des éléments clés dans le contrôle de la pollution atmosphérique dans l'industrie ou dans l'environnement. Ainsi, leur champ d'application, qui était autrefois confiné au laboratoire, s'est élargi, en allant de la production manufacturière, jusqu'au contrôle d'espaces environnementaux ou d'espaces publics, en passant par le contrôle de la qualité de l'air, de la combustion, les procédés industriels et agroalimentaires ainsi que ceux de l'automobile.

Ces besoins permanents de contrôle ou de surveillance nécessitent l'utilisation de dispositifs de détection autonomes et polyvalents. Deux approches sont possibles dans ce domaine. La première fait appel aux techniques de laboratoires sensibles et éprouvées. Ces techniques donnent entière satisfaction en terme de fiabilité des résultats, mais du fait de l'encombrement de ces appareillages et de leur coût, il est difficile d'envisager la cartographie précise d'une zone géographique en utilisant ces dispositifs. Pour cette raison, une seconde approche apparaissant comme une alternative intéressante à la première, consiste à envisager l'utilisation de capteurs chimiques en remplacement des techniques usuelles de laboratoire. Du fait de leurs dimensions miniaturisées, les capteurs chimiques apportent une solution aux problèmes d'encombrement et de coûts. Pour cette raison, nombreux sont les laboratoires qui orientent leurs recherches sur le développement de capteurs chimiques pour la détection de gaz ou de composés chimiques volatils. Parmi les nombreuses configurations de capteurs envisagées, on peut citer les capteurs potentiométriques (sonde Lambda), les capteurs catalytiques mesurant des effets thermiques (combustion par exemple), les capteurs à fibres optiques, les capteurs à ondes acoustiques et les capteurs résistifs. Le tableau I.1 dresse un inventaire des principales familles de capteurs chimiques ainsi que leur principe de détection. Parmi toutes ces familles de capteurs chimiques, nous nous focaliserons pour cette étude bibliographique sur les capteurs à base d'oxydes semi-conducteurs (SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , WO_3 ,...) qui sont réputés pour leurs sensibilités importantes à de nombreux composés chimiques cibles.

Tableau I.1: Classification des capteurs de gaz selon leur principe de détection [1]

Type	Grandeur mesurée	Exemple de capteur
Potentiométrique	Tension	Cellule électrochimique
Ampérométrique	Courant	Cellule électrochimique
Capacitif	Capacité/ charge	Capteur d'humidité
Calorimétrique	Température	Pellistor
Gravimétrique	Masse	Capteur à microbalance
Résonance	Fréquence	Capteur à ondes de surface
Optique	Pic d'absorption	Détecteur infrarouge
Fluorescence	Intensité lumineuse	Fibre optique
Résistif	Résistance électrique	Capteur à oxydes métalliques

1.1.2 Principales caractéristiques des capteurs de gaz

Les performances d'un capteur de gaz sont communément régies par les six paramètres qui sont les 3 S (Sensibilité, Sélectivité et Stabilité) ainsi que la réversibilité, le temps de réponse et la reproductibilité. Ces paramètres sont largement tributaires de la nature du matériau sensible ainsi que de ses propriétés physico-chimiques et microstructurales. Ainsi, des efforts de recherches ne cessent de se déployer en vue de développer des matériaux dotés de propriétés électriques spécifiques conduisant au développement de capteurs de plus en plus performants.

▪ Sensibilité

Un capteur de gaz est dit sensible si une petite variation de concentration entraîne une variation significative du signal de sortie. La sensibilité est donc un paramètre qui exprime la variation de la réponse du capteur en fonction de la concentration de gaz. Comme la réponse des capteurs de gaz est généralement non linéaire, la sensibilité n'est pas constante. Pour pouvoir comparer les sensibilités de capteurs, on utilise donc préférentiellement des mesures différentielles et relatives comme « Réponse relative » :

- Mesure différentielle relative : $(R_{\text{gaz}} - R_{\text{air}})/R_{\text{air}}$
- Mesure relative : $R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}}$

avec

R_{air} : résistance du capteur sous air

R_{gaz} : résistance du capteur sous une concentration du gaz donné.

▪ Sélectivité

C'est le rapport de la sensibilité obtenue pour un gaz donné sur la sensibilité obtenue pour un autre gaz pour des concentrations données. Un capteur est sélectif si sa sensibilité à un gaz est très peu affectée par la présence d'autres gaz.

▪ Stabilité

La stabilité d'un capteur, pour des conditions fixes, est mesurée par une ligne de base constante. En d'autres termes, le manque de stabilité est associé aux dérives du capteur au cours du temps. Cette dérive peut être tributaire aussi bien du capteur lui-même (manque de réversibilité) qu'aux conditions opératoires de l'expérience.

▪ Réversibilité

La réversibilité d'un capteur est sa capacité à retourner à son état initial en absence du composé cible à détecter. Dans le cas d'un non-retour aux conditions initiales, on parle d'empoisonnement du capteur.

▪ Temps de réponse et de recouvrement

Le temps de réponse est la durée que met le capteur pour atteindre 90% de l'amplitude maximale de la réponse enregistrée lorsqu'il est exposé au gaz et le temps de recouvrement est celui mis pour revenir à l'état initial après évacuation du gaz.

▪ Répétabilité

On parle de la répétabilité si le capteur répond à un gaz de la même façon quel que soit le nombre de mesures et le temps entre les mesures. Autrement dit, la répétabilité d'un capteur

de gaz traduit sa capacité à produire la même réponse pour une atmosphère gazeuse donnée. Le tableau I.2 regroupe les principaux paramètres influençant sur les performances des capteurs chimiques.

Tableau I.2 : Paramètres influants sur les caractéristiques des capteurs chimiques de gaz

Performances du Capteur	Quelques paramètres d'influence
Sensibilité au gaz	<ul style="list-style-type: none">- nature du matériau sensible- structure (porosité, organisation cristalline, ...)- dopage (platine, palladium...)- température de fonctionnement
Stabilité - Répétabilité	<ul style="list-style-type: none">- stabilité de la structure du matériau sensible (évolution morphologique)- température de fonctionnement- Conditions de mesure (influence des variations de flux, de température et humidité, ...)
Sélectivité	<ul style="list-style-type: none">- filtres sélectifs- dopage- mode opératoire (T variable)
Réversibilité	<ul style="list-style-type: none">- nature du matériau sensible vis-à-vis du gaz à détecter- structure, morphologie- température de fonctionnement et de désorption

I.2. Matériaux à base d'oxydes semi-conducteurs pour l'élaboration de couches sensibles aux gaz

Parmi les nombreux matériaux utilisés pour l'élaboration de couches sensibles aux gaz (oxydes métalliques, polymères, nanotubes de carbone, ...), les oxydes métalliques sont à l'heure actuelle ceux qui font l'objet de plus d'attention du fait de la sensibilité importante qu'ils confèrent aux couches sensibles. Dans les années 50, Brattain et al. [2] et Heiland [3] ont constaté que les propriétés conductrices d'une couche poreuse d'oxyde semi-conducteur, déposée sur un substrat céramique, sont sensiblement affectées en présence d'une faible concentration de gaz oxydant ou réducteur. Les gaz oxydants génèrent des états de surface accepteurs dans les semi-conducteurs alors que les gaz réducteurs provoquent des états donneurs. Suite à ces travaux, de nombreuses recherches ont été menées sur les oxydes métalliques en vue de leur utilisation pour la détection gazeuse. En 1962, Seiyama et al. [4]

furent les premiers à proposer, sur ce procédé, un capteur à base de ZnO pour la détection des gaz de pétrole liquéfiés (GPL). En cette même année, le premier capteur de gaz à base de SnO₂ pour la détection de gaz inflammables/explosifs a été développé par Tagushi [5]. En 1968, ces recherches ont conduit à la commercialisation du premier capteur à base d'oxyde semi-conducteur (Société Figaro-Capteur TGS à base de SnO₂) destiné à la détection de fuites de gaz domestique. Cette société japonaise a ensuite proposé différentes versions de capteurs à base de SnO₂ pour la détection de gaz de ville (1980), d'hydrogène sulfuré (1981), de monoxyde de carbone (1983). Au total, on peut évaluer à plus de 80 millions, le nombre de capteurs SnO₂ actuellement en fonctionnement au Japon. Aujourd'hui, de nombreuses compagnies exploitent les propriétés des oxydes semi-conducteurs pour le développement de capteurs chimiques. On citera notamment les sociétés : Figaro, FIS, MICS, UST, City Tech, Applied Sensors, New Cosmos, etc [6]. Le tableau I.3 mentionne les caractéristiques de quelques matériaux sensibles utilisés pour la détection de gaz, ainsi que leurs applications. Parmi ces oxydes, le dioxyde d'étain est le plus utilisé en raison de sa bonne sensibilité aux gaz et sa stabilité chimique pendant le fonctionnement en atmosphère polluante.

D'une façon générale, les capteurs chimiques à base d'oxydes métalliques présentent beaucoup d'avantages tels que la portabilité, la sensibilité et le temps de réponse rapide. Toutefois, certains points bloquant (sélectivité, et stabilité à long terme) restent problématiques et constituent surtout une entrave à leur développement en vue d'une utilisation en atmosphère réelle. Ces points bloquant expliquent aujourd'hui pourquoi de nombreux laboratoires concentrent leurs efforts sur le développement de nouvelles couches sensibles sélectives et si possible peu énergivores. L'une des voies couramment exploitées pour améliorer les propriétés de détection des couches sensibles repose sur la modification des couches sensibles par ajout d'additifs ou de dopants (métaux, métalloïdes, liants, d'autres oxydes métalliques, polymères, nanotubes,...). Outre l'amélioration de la sélectivité, ces modifications se traduisent également parfois par une diminution de la température optimale de détection. C'est principalement sur ce dernier point que nous focaliserons nos attentions dans le cadre de ce travail de thèse, puisque comme le montre les résultats synthétisés dans le tableau I.3, les températures classiques de fonctionnement de la plupart des capteurs chimiques sont généralement supérieures à 300°C, ce qui ne représente pas des conditions favorables de fonctionnement des capteurs en termes de stabilité, répétabilité et consommation énergétique.

Pour cette raison, de nouvelles techniques et conditions de synthèse, permettant un bon contrôle structurel (élaboration de nanostructures) du matériau sensible, de sa stœchiométrie et de ses propriétés de surface doivent être développées pour pouvoir détecter les gaz à des températures proches de l'ambiante. Ceci permettra en particulier d'assurer une meilleure stabilité des capteurs dans le temps et d'abaisser la consommation énergétique de ces dispositifs.

Tableau I.3 : Caractéristiques de quelques matériaux sensibles utilisés pour la détection de gaz [7]

Oxydes métalliques	Type	Gaz détectés	Température optimale (°C)
SnO ₂	N	O ₂ , CH ₄ , CO, H ₂ , NH ₃ , C ₃ H ₈ , SO ₂ , Cl ₂	300-350
TiO ₂	N	O ₂ , CO, H ₂ , C ₃ H ₈ , SO ₂ , H ₂ S	450-500
WO ₃	N	O ₂ , CH ₄ , CO, H ₂ , C ₃ H ₈ , NH ₃ , H ₂ S, NO ₂	450-500
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃	N	CO, H ₂ , NH ₃ , NO ₂ , Cl ₂	350
WNb ₄ O ₁₃	N	H ₂ , C ₃ H ₈ , NH ₃	450
CuTa ₂ O ₆	N	O ₂ , CO, H ₂ , C ₃ H ₈ , NH ₃	380
Rb ₄ SiW ₁₇ O ₄₀	N	SO ₂ , H ₂ S	300
CeO ₂	N	O ₂ , H ₂ , NO ₂ , CO	200-600
Ga ₂ O ₃	N	O ₂ , H ₂ , CH ₄ , NH ₃	550
CS ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	N	H ₂ , CO, C ₃ HS, NH ₃	300-470
SrTiO ₃ (1%Ta)	N	CO ₂	619
SrTiO ₃ (1%Fe)	N	CH ₄	650
CrNbO ₄	P	CO, H ₂ , C ₃ H ₈ , NH ₃	280
CoTa ₂ O ₆	P	H ₂ , CO, NH ₃	550

1.3. Généralités sur les capteurs à base de dioxyde d'étain

1.3.1. Structure cristallographique

Le dioxyde d'étain ou oxyde stannique (SnO₂) est l'élément le plus développé pour les applications de détection gazeuse. C'est un matériau très stable qui a une structure tétragonale de type rutile. SnO₂ existe à l'état naturel sous forme cristallisée, sous le nom de cassitérite (Figure I.2). La maille contient deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène placés au sommet d'un octaèdre régulier. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle.

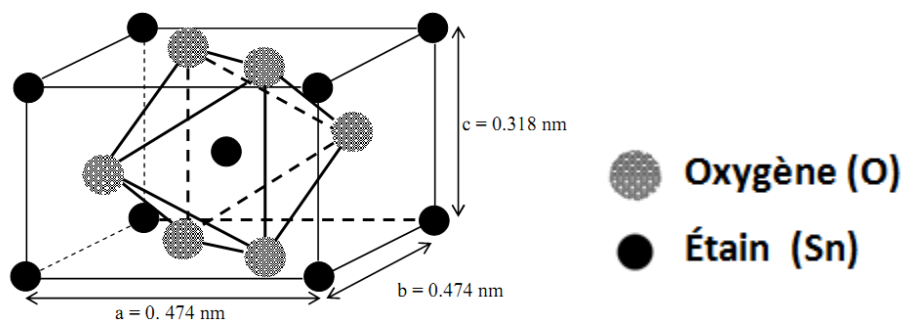


Figure I.2 : Maille élémentaire du réseau de dioxyde d'étain [8].

I.3.2. Propriétés physico-chimique du dioxyde d'étain

I.3.2.1. Défauts ponctuels dans le dioxyde d'étain

Les propriétés électriques des oxydes semi-conducteurs dépendent des défauts de leur structure (défauts ponctuels) résultant des perturbations du réseau à l'échelle atomique. Plusieurs auteurs [9, 10] ont montré que dans le cas précis de SnO_2 , une sous stoechiométrie en oxygène est systématiquement rencontrée lors de l'exposition de ce matériau à l'air. Cette sous stoechiométrie est due à la présence de lacunes oxygènes qui représentent les défauts prédominants dans le dioxyde d'étain. La formule chimique de ce composé se présente donc sous la forme SnO_{2-x} avec une valeur de x dépendante du mode d'élaboration des couches et de la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère environnante.

Le transfert d'un atome d'oxygène d'un site normal vers l'état gazeux crée une lacune d'oxygène dans le réseau du dioxyde d'étain. Cette lacune reste neutre si elle conserve deux électrons, mais sous l'effet de la température ces électrons peuvent migrer et donner une ionisation simple ou double de cette lacune. Ces électrons peuvent alors se fixer sur différents sites d'accueil, les plus probables étant les atomes d'étain Sn^{4+} qui deviennent alors Sn^{2+} , (Figure I.3).

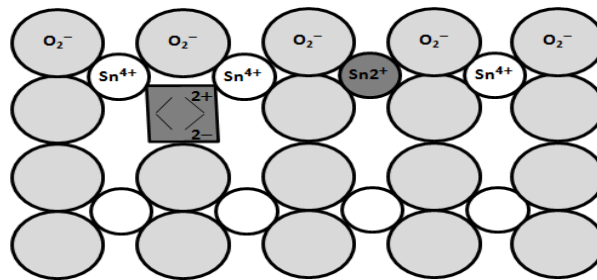


Figure I. 3 : Représentation schématique du réseau cristallin de SnO_2 avec création d'une lacune d'oxygène [11].

Les atomes d'étain Sn^{2+} constituent des impuretés qui se comportent alors comme donneurs d'électrons. Il s'agit d'un semi-conducteur de type N, où les cations Sn^{2+} constituent un niveau discret dans le diagramme de bande du dioxyde d'étain.

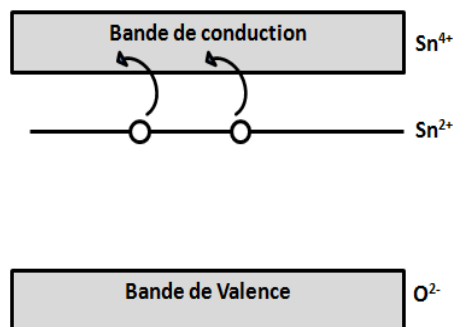


Figure I.4 : Représentation schématique du diagramme de bande de SnO_2 en présence de cations Sn^{2+} [11].

Ce type de défaut est essentiel dans la compréhension des mécanismes liés à la conductivité électrique de ce matériau. Toutefois, bien qu'il soit considéré comme majoritaire par la plupart des auteurs [11, 12], il est très difficile de connaître la nature exacte de tous les défauts présents dans le SnO_2 et leur influence sur la conductivité électrique.

1.3.2.2. Propriétés électriques

La notion de gap direct ou indirect (appelé aussi largeur de bande interdite), est liée à la position des extrema des bandes de valence et de conduction, dans le diagramme représentant ces énergies en fonction du vecteur d'onde \vec{k} . Dans le cas où ces extrema sont situés au même point de l'espace réciproque des vecteurs d'onde \vec{k} , la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction se fait verticalement, et la transition est dite directe (figure I.5.a). En revanche, lorsque ces extrema sont situés en des points différents de l'espace réciproque, la transition se fait avec l'assistance d'un phonon, et la transition est de type indirect.

La figure I.5.b montre la structure de bandes de l'oxyde d'étain cristallin rutile. Il s'agit d'un semi-conducteur de type N à gap direct, avec les extrema respectifs des bandes de valence et de conduction au centre de la zone de Brillouin Γ . La largeur de la bande interdite vaut 3,6 eV dans le matériau massif. Cette valeur peut varier suivant le mode de préparation, la densité de lacunes oxygène ou encore la présence de dopants (élément du groupe III, Cl^- , $\text{F}^- \dots$).

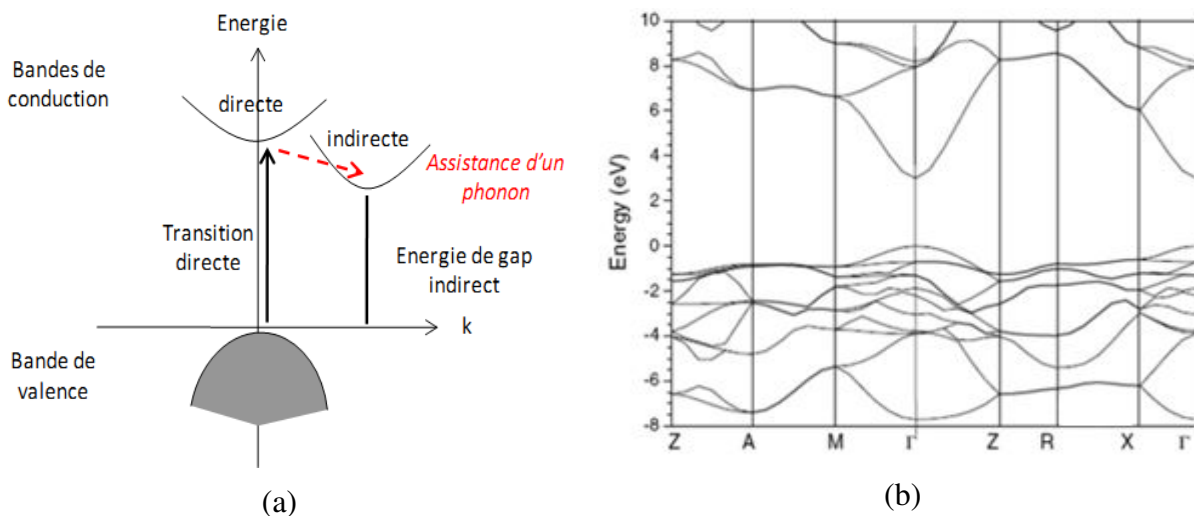


Figure I.5 : Diagramme schématique des processus de transition directe et indirecte dans un semiconducteur (a), Structure de bande calculée (b) [13]. (Γ , A, M, Z, R, X sont des points critiques ou de haute symétrie de la zone de Brillouin).

La densité en porteurs de charges et la mobilité de SnO_2 polycristallin sont respectivement de l'ordre de 10^{19} cm^{-3} et $18 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [14]. Ces paramètres sont très dépendants du taux de cristallisation du matériau. La conductivité des couches d'oxydes SnO_2 purs varie de 10^2 à $10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [15]. Elle est due à la formation de défauts intrinsèques engendrés par la présence de défauts d'oxygène dans la structure ou par celle des atomes Sn partiellement réduits [12]. La conductivité est non seulement fonction de la température, mais dépend aussi du taux de dopage, histoire du prétraitement de l'échantillon et de la pression partielle de l'oxygène pendant le recuit (figure I.6).

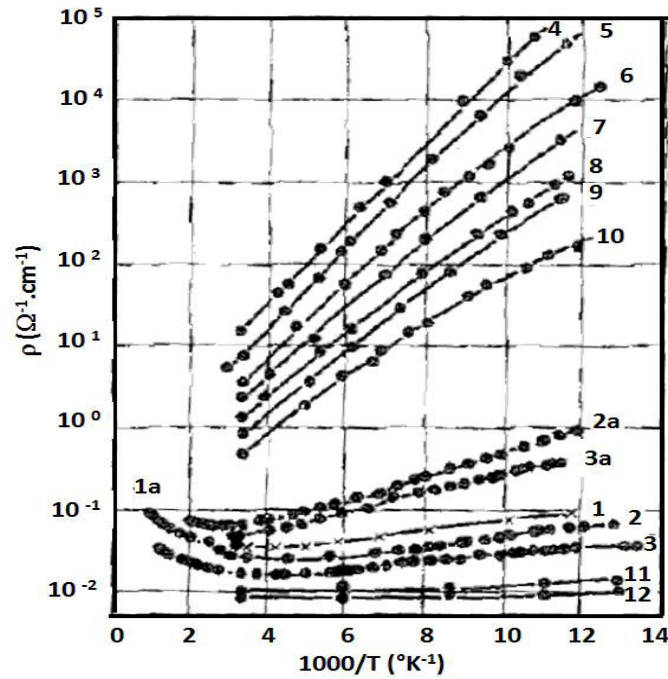


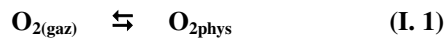
Figure I.6 : Résistance de SnO₂ en fonction de la température [16].

1 : SnO₂ sans recuit; 2 et 3 : recuits à l'air ; 2a et 3a : recuits sous Ar ; 4 : recuit sous 0,06 atm d'O₂ pendant 282h ; 5-10 : recuits sous 1 atm d'oxygène durant 71h et 161 h ; 11-12 : SnO₂ dopé avec Sb.

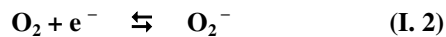
I.3.2.3. Rôle de l'oxygène adsorbé en surface de l'élément sensible

Dans le cas des oxydes métalliques comme le dioxyde d'étain, la présence d'oxygène est nécessaire pour qu'un gaz réducteur puisse être détecté. Dans ce cas, les gaz réagissent préférentiellement avec les oxygènes chimisorbés plutôt qu'avec la surface de dioxyde d'étain directement. L'oxygène adsorbé est donc dans ce cas le précurseur de la réaction de détection par oxydation des gaz réducteurs. Suivant la température de fonctionnement, l'oxygène peut exister sous plusieurs formes (O₂, O₂⁻, O⁻, O²⁻) à la surface de la couche sensible.

- A températures inférieures à 150 °C, la molécule d'oxygène est physisorbée en surface du matériau sensible,

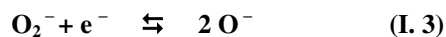


- Pour des températures comprises entre 150°C et 200°C, l'oxygène s'adsorbe à la surface sous sa forme chimisorbée O_{2ads}⁻ résultant d'un transfert d'électrons issu de la bande de conduction du matériau [17].

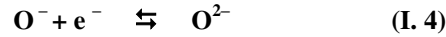


e⁻ : électrons issus de la bande de conduction.

- La dissociation du dioxygène nécessite des températures comprises entre 200°C et 250°C pour former des ions O⁻ qui prédominent dans ce domaine de températures [18], avec apparition de deux fois plus de charges négatives en surface.



- Pour des températures comprises entre 250°C et 450°C, il y a désorption complète des groupements O_2^- et seul subsiste l'ion O^- .
- A températures supérieures à 450°C, il y a formation de l'ion O^{2-} et désorption de l'ion O^- ,



- Au-delà de 450°C, les oxygènes du réseau migrent vers la surface et peuvent désorber [19].

La Figure I.7 résume l'évolution de ces espèces oxygénées à la surface de SnO_2 en fonction de la température.

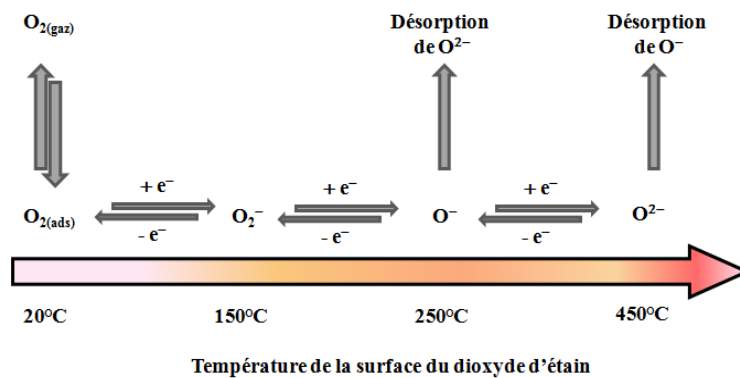


Figure I.7 : Mécanisme d'adsorption de l'oxygène en surface du dioxyde d'étain [20].

I.3.3. Principe de détection de gaz par un capteur à base de SnO_2

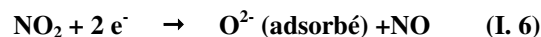
Le principe de fonctionnement de la plupart des capteurs de gaz repose sur une interaction physique et/ou chimique entre le matériau sensible et le gaz à détecter. Ces réactions de surface induisent des modifications de propriétés électriques du matériau qui se traduisent finalement par une modification de la résistance globale de la couche sensible.

Par exemple, pour un gaz réducteur $R = \{CO, NH_3, H_2S, H_2O, \text{solvants organiques, COV} \dots\}$, il se produit une réaction d'oxydo-réduction avec les espèces d'oxygène ionosorbées (I.5).



L'interaction d'un gaz réducteur R avec la surface de l'élément sensible se traduit par la formation d'une espèce oxydée de type RO qui désorbe en cédant un électron à la bande conduction du matériau. Ce mécanisme d'adsorption-désorption du gaz induit une augmentation du nombre des porteurs majoritaires, ce qui conduit à une augmentation de la conductivité électrique donc une chute brutale de la résistivité électrique du capteur générant un signal permettant la quantification de la concentration du gaz détecté.

Inversement, en présence de gaz oxydants tels que NO_2 [21] ou O_3 [22-24], l'interaction peut s'écrire selon les réactions (I. 6) et (I. 7) suivantes :



Dans ce cas le nombre de porteurs majoritaires diminue ce qui conduit à une diminution de la conductivité électrique.

1.3.4. Joints de grains et effets de tailles

Des études ont montré que la microstructure (tailles des grains, porosité) conditionne la sensibilité des capteurs de gaz [25].

La figure I.8 illustre l'effet de la taille des cristallites constituant la couche sur la sensibilité d'un capteur. Elle montre que la présence de cristallites de très petite dimension augmente généralement la sensibilité à l'action des gaz comme le CO et H₂.

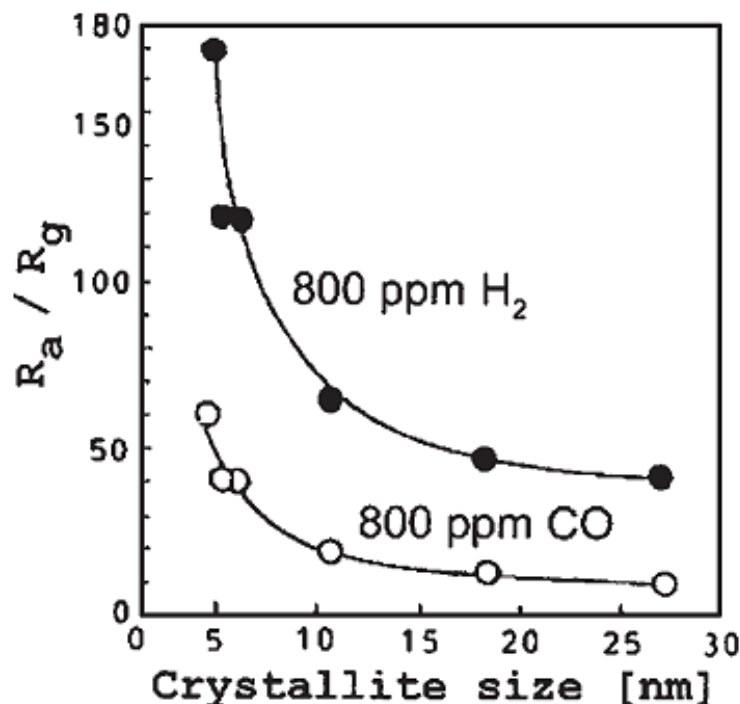


Figure I.8 : Effet de la taille des cristallites du SnO₂ nanoporeux recuit à 400°C sur la sensibilité à 800 ppm de H₂ (●) et CO (○) dans l'air à une température de fonctionnement de 300°C [26].
(R_g est la résistance du capteur sous gaz et R_a sa résistance sous air)

N. Yamazoe [26] a présenté un modèle basé sur une chaîne unidimensionnelle de cristallites tenant compte de la qualité du frittage. Dans ce modèle, les cristallites sont présentées sous forme d'amas reliés majoritairement par des cols et minoritairement par des joints de grains résultant d'un simple contact mécanique (figure I.9). Selon le diamètre D des cristallites, estimé par l'auteur à environ 3 nm et la largeur de la zone de déplétion L_d, on distingue trois modes de conduction :

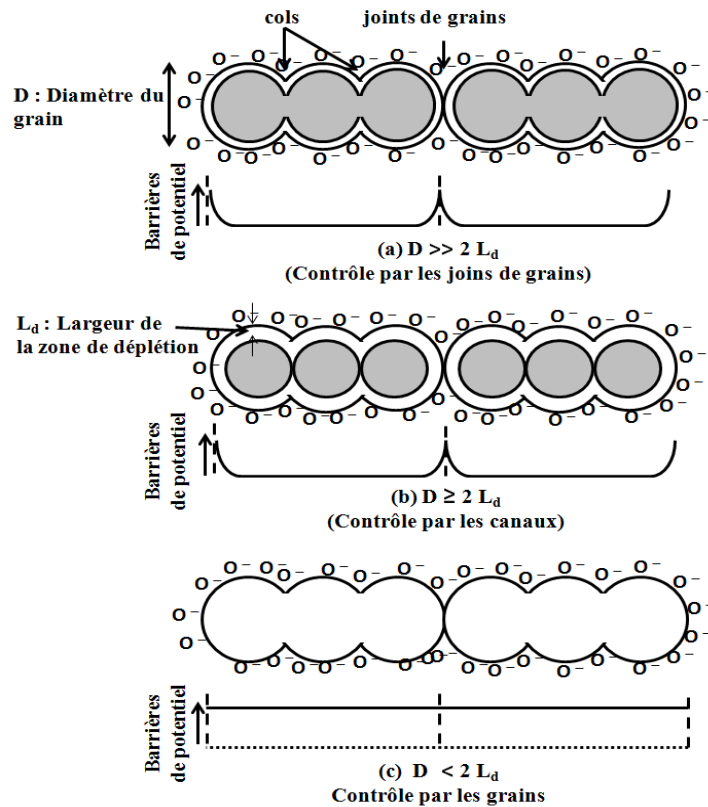


Figure I.9 : Effet de la taille des cristallites sur la sensibilité des capteurs de gaz à base d'oxyde métallique: (a) $D \gg 2L_d$, (b) $D \geq 2L_d$, (c) $D < 2L_d$ [27].

- Si $D \gg 2L_d$, la conductivité du matériau est contrôlée par les joints de grains et elle est donc peu influencée par les processus d'adsorption de surface.
- Si $D \geq 2L_d$, la conductivité est contrôlée au niveau des cols qui peuvent devenir brusquement « bloquants » ou « passants ». Il y a alors apparition de barrières de potentiel dans l'espace intergranulaire. Ces barrières de potentiel tendent à s'opposer à la circulation des électrons au sein du matériau, ce qui se traduit finalement par une diminution de la conductivité de ce dernier.
- Si $D < 2L_d$, tous les grains sont entièrement déplétés et la conductivité est contrôlée à la fois par le grain lui-même et les joints de grains.

Les détecteurs les plus sensibles sont ceux pour lesquels les molécules de gaz modifient largement la valeur des hauteurs de potentiel. Pour les gaz réducteurs cette condition est respectée si la densité des sites de surface occupés par l'oxygène adsorbé est importante.

I.3.5. Influence de l'humidité relative

L'humidité relative représente dans l'atmosphère ambiant un taux compris entre 30% et 90% et varie selon les conditions climatiques et les conditions de mesure. L'adsorption de l'eau est un facteur dominant dans la formation des caractéristiques de surface. Il est donc logique de

ne pas négliger son impact sur l'adsorption d'autres espèces et sur les mécanismes réactionnels.

Son adsorption à la surface du SnO_2 se fait sous deux formes [28, 29] :

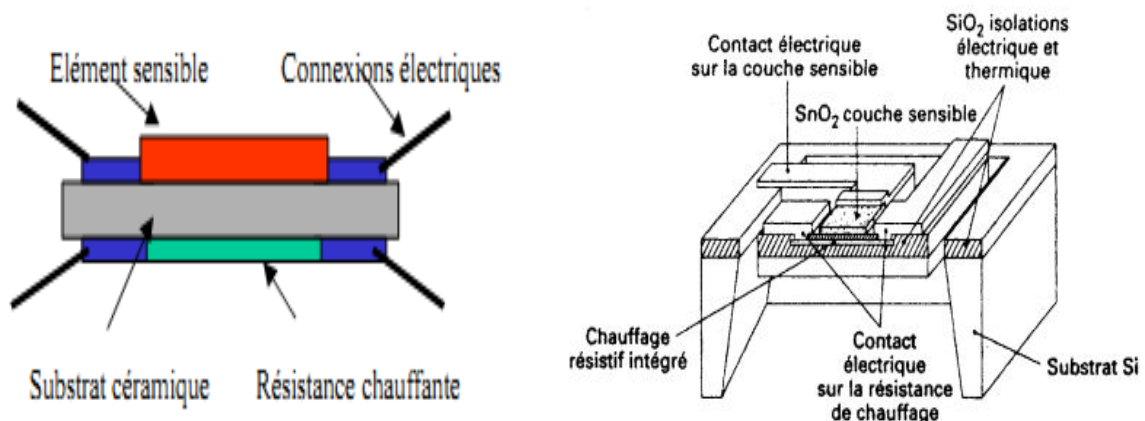
- $\text{H}_2\text{O}(\text{ads})$ forme moléculaire de l'eau qui n'est plus présente en surface pour des températures supérieures à 150°C .
- HO- groupe hydroxyl de surface. Cette espèce commence à désorber de la surface aux alentours de 250°C . La température de 400°C correspond au pic de désorption mais une partie de l'eau sous cette forme, reste toujours présente en surface pour des températures supérieure à 500°C [19].

Ces groupes hydroxyles agissent comme des états donneurs. Ce qui implique une augmentation de la conductivité de la couche sensible. Ainsi, en présence de gaz réducteurs, une augmentation de la sensibilité du SnO_2 peut être observée [30, 31]; un effet inverse (diminution de la sensibilité) est observé pour les gaz oxydants [32, 33].

1.3.6. Constituants et mode de fonctionnement du capteur résistif

1.3.6.1. Constituants du capteur de gaz résistif

Une structure typique de capteur de gaz à base d'oxyde métallique comporte un substrat chauffant (céramique ou micro-électronique) sur lequel est collé ou déposé l'élément sensible (couche mince déposée sur un substrat ou céramique élaborée à partir de poudre frittée) ainsi que les connexions électriques (figure I.10). La résistance de chauffe intégrée, permet de fixer la température de la structure à une valeur nécessaire pour favoriser les interactions du composé cible avec la surface du capteur.



(a) Capteur élaboré en couche épaisse, déposé sur un substrat céramique.

(b) Capteur SnO_2 élaboré en couche mince, déposé sur support silicium [34].

Figure I.10 : Illustration schématique d'un capteur de gaz résistif élaboré en couche épaisse (a) et en couche mince (b).

Par rapport à la structure de type "fritté" (I.10a), la configuration micro-capteur (I.10b), limite la perte d'énergie thermique due au chauffage du substrat (SiO_2/Si) supportant la partie sensible du capteur. De plus, il a été établi que les détecteurs à base de couches minces offrent un gain en sensibilité considérable puisqu'il a été montré que les conductances de surface sont beaucoup plus importantes que celles de volume du matériau.

I.3.6.2. Mode de fonctionnement des capteurs de gaz résistifs

Il existe deux possibilités pour la commande du capteur :

- Température constante (mode isotherme)
- Température modulée (mode dynamique)

I.3.6.2.1 Utilisation en mode isotherme

Ce mode consiste à appliquer une tension constante correspondant à la température de fonctionnement souhaitée, sur la résistance chauffante pendant toute la durée du test (Figure I.11). C'est le mode le plus répandu. Si la valeur de la résistance chauffante évolue ou dérive avec le temps, la puissance appliquée et donc la température de la couche sensible (la sensibilité au gaz) sera affectée.

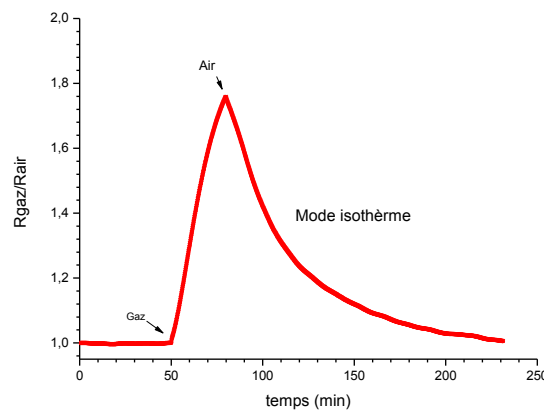


Figure I.11 : Variation de la réponse du capteur en fonction du temps.

I.3.6.2.2. Utilisation à température variable (mode dynamique)

Ce profil dynamique consiste à augmenter progressivement la température de l'élément sensible par pas de température. Sur chaque palier, la température est maintenue constante pendant une durée nécessaire à la stabilisation du signal et la valeur de conductance retenue est celle mesurée au bout de ce temps de stabilisation. La courbe de réponse du capteur est donnée par le tracé des conductances mesurées en fonction de la température de l'élément sensible.

A titre d'exemple, la figure I.12 montre les caractéristiques des réponses électriques obtenues pour la détection d'air (référence : G^0) et de 10 ppm du benzène (G) [33]. Les vapeurs de polluant étant entraînée par un flux d'air, cette référence nous permet d'obtenir la courbe de réponse uniquement due au benzène (courbe $G-G^0$). Elle est obtenue en soustrayant la composante de réponse due à l'air.

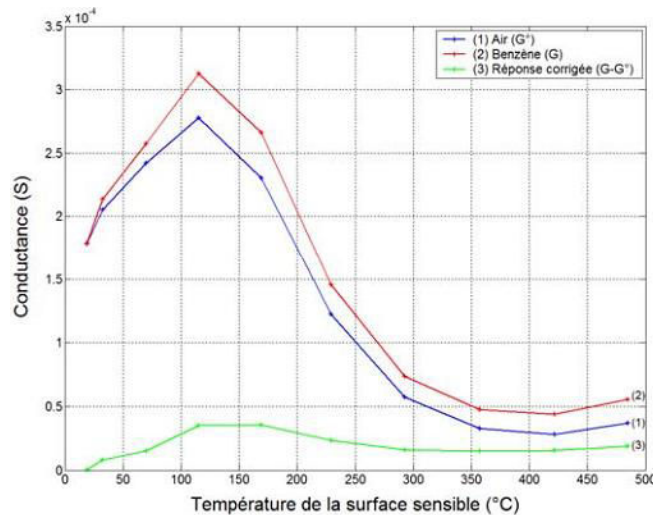


Figure I.12 : Mesure de la conductance sous benzène à 10 ppm en fonction de la température [35].

I.4. Capteurs chimiques résistifs sensibles à température ambiante.

Comme il a été déjà cité, les capteurs à semi-conducteurs sont intégrés sur des éléments chauffants à des températures supérieures à 200°C pour accroître la cinétique de réaction et la sensibilité. Outre le fait que l'implantation d'un circuit de chauffage sur le capteur induise non seulement des contraintes d'ordre technologique mais également une augmentation des coûts de fabrication et de fonctionnement des dispositifs, le fait de devoir travailler à température élevée pendant une détection de gaz engendre surtout un manque de stabilité de ces dispositifs. Ce phénomène est principalement dû à la diffusion de l'oxygène dans le réseau et aux phénomènes de dilatation des grains ou à leur agglomération. Le fonctionnement à température élevée est également indésirable pour des raisons de sécurité, lors de la détection des gaz de combustion [21, 36-43]. Des efforts ont été alors déployés au cours de ces dernières années en vue de développer de nouveaux matériaux sensibles fonctionnant à des températures plus basses voire à l'ambiante. Ces nouveaux capteurs de gaz résistifs sont dans la majorité des cas constitués de films minces nanostructurés (nanoparticules, nanofils, nano-bâtonnets, intégration de nanotubes de carbone), mais également de matériaux composites (combinaison d'oxydes métalliques, ferrites), de polymères semi-conducteurs ou de couches d'oxyde métallique modifiées par ajouts de catalyseurs ou « d'éléments dopants » variés.

1.4.1. Oxydes métalliques nanostructurés

Grâce à la réduction de leurs dimensions à une taille nanométrique et au contrôle de leurs morphologies (figure I.13), les oxydes métalliques nanostructurés offrent de nouvelles et remarquables propriétés fonctionnelles (chimiques, optiques, électroniques, catalytiques etc.). Les capteurs chimiques en sont un exemple édifiant, qui constitue aujourd'hui un domaine de recherche de pointe dont le principal défi est la diminution de leur température de fonctionnement. Ce concept a été récemment démontré par des nombreux travaux. En effet, les oxydes métalliques nanostructurés tels que les nanofils (NFs) [44, 45] (figure I.13-e), les nanotiges [46, 47] (figure I.13-f), les nanorubans [48, 49] (figure I.13-g) et les nanotubes d'oxydes métalliques [50] (figure I.13-d) ont fait l'objet de nombreuses recherches pour différentes applications comme les capteurs chimiques de gaz ultrasensibles en raison de leurs propriétés conductrices uniques. Généralement, ces microstructures ont typiquement un diamètre de 10 à 100 nm avec une longueur de un à quelques μm . La nanostructure de type nanofils est particulièrement intéressante puisqu'elle permet de réduire le seuil de détection des gaz au niveau du ppb, le temps de réponse et de recouvrement et la température de fonctionnement entre l'ambiante et 100°C . A cet égard, Wang et al. [51] ont rapporté que des couches sensibles à base de SnO_2 sous forme de nanoparticules présente une réponse électrique ultra-rapide et réversible (temps de réponse $t_{90\%} \sim 5\text{s}$ et temps de recouvrement $\sim 1\text{s}$) à une forte concentration (40000 ppm) de méthanol à la température ambiante. Cependant le recouvrement de la réponse est réalisé uniquement par exposition à la lumière UV. Wang et al. [52] ont préparé des nanofils de SnO_2 qui présente une sensibilité importante à 20 ppm de CO, à l'éthanol (6%, $V_{\text{ethanol}}/V_{\text{air}}$) et à 500 ppm de H_2 , à température ambiante. De même, Law et al. [21] ont rapporté que des couches sensibles à base de SnO_2 sous forme de nanofils présentent une grande sensibilité à 100 ppm de NO_2 à température ambiante via son excitation par un rayonnement ultraviolet. Ce rayonnement produit l'excitation des atomes de surface des nanotubes de SnO_2 et génère de ce fait des paires de charges électron-trou.

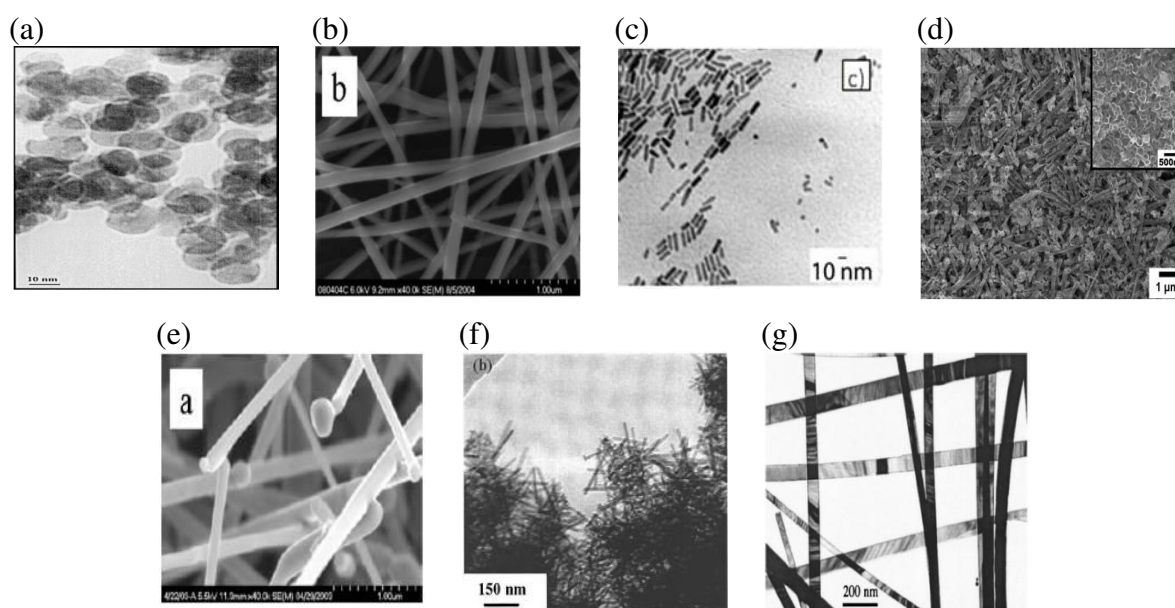


Figure I.13 : Différentes nanostructures d'oxydes métalliques : a) nanoparticules sphériques de SnO_2 [53, 54], b) nano-fibres de SnO_2 [55], c) nano-bâtonnets de ZnO [56], d) nano-tubes de SnO_2 [50], e) nano-fils de SnO_2 [55], f) nano-tiges de SnO_2 [46], g) nanorubans de SnO_2 [48].

Le tableau I.4 présente les applications possibles des capteurs de gaz à base de nanostructures d'oxydes métalliques fonctionnant à faible température.

Tableau I.4 : Nanostructures d'oxydes métalliques fonctionnant à faible température.

Matériaux sensibles	Méthode de fabrication	Température de détection (°C)	Gaz détecté	Réf.
SnO ₂ (nanoparticules)	Sol-gel (dip-coating)	Ambiante	méthanol	[51]
	Précipitation homogène	25	méthanol et éthanol	[53]
	Pulvérisation cathodique	Ambiante	NO _x	[57]
	Technique de croissance rheotaxial et oxydation thermique (RGTO)	Ambiante	CO	[58]
	Technique de sérigraphie	27	Propanol	[59]
	Précipitation sonochimique assistée	Ambiante	CO, CH ₄	[60]
	Langmuir-Blodgett	Ambiante	H ₂ S, NH ₃	[61]
	processus simple dépôt thermique	Ambiante	NO ₂	[21]
SnO ₂ (nanorubans)	Sol-gel	30	NH ₃	[62]
ZnO (nanoparticules)	soft lithographie e-beam (soft-eBL)	Ambiante	H ₂ and NO ₂	[63]
	sonication simple de l'oxyde de graphite (GO) dans l'eau	Ambiante	NO ₂ , NH ₃	[64]

Matériaux sensibles	Méthode de fabrication	Température de détection (°C)	Gaz détecté	Réf.
oxyde de graphite (GO) (nanoparticules)	procédé d'infiltration et de calcination	Ambiante	formaldéhyde	[65]
WO ₃ (nanoparticules)	pulvérisation cathodique	23	NO	[66]
	Pulvérisation cathodique	Ambiante	NO ₂	[67]
TeO ₂ (nanoparticules)	croissance épitaxiale	140	NO ₂	[68]
ZnO (Nanofibres)	évaporation réactive à 600°C	Ambiante	NO ₂	[69]
ZnGa ₂ O ₄ /ZnO (nanofils)	procédé d'anodisation électrochimique classique	22	formaldehyde	[70]
TiO ₂ (nanotubes)	approche de solution colloïdale	Ambiante	Hexane, benzene, NH ₃	[71]
WO _{2.72} (nanotiges)				

1.4.2. Oxydes nanostructurés dopés

Plusieurs auteurs ont montré que l'ajout de métaux nobles, de terres rares ou encore de nanotubes de carbone à l'oxyde métallique influe sur la température de fonctionnement du capteur et permet aussi d'améliorer sa sélectivité. A cet égard, Tadeev et al. [41] ont montré que l'optimisation de la microstructure de la couche de SnO₂ et de la concentration des additifs tels que Pd et Pt, diminue la température optimale de détection de CO de 400°C à 100°C. De leur côté, Chaparadza et al. [72] ont constaté que SnO₂ dopé à 0,1% par Sb présente une réponse élevée à Cl₂ à température ambiante et une sélectivité par rapport aux composés Br₂, HCl, NO, NO₂, CHCl₃, NH₃ et H₂ avec un temps de réponse relativement court (~ 60 s). Wei et al. [40] ont également révélé que le dopage des couches de SnO₂ avec de très faibles quantités des nanotubes de carbone mono-paroi (SWNT) améliore la sensibilité à NO₂ à température ambiante. De même, Yang et al. [73] ont développé une méthode simple pour la dispersion de MWNT dans des solutions de précurseur de dioxyde d'étain pour la détection de monoxyde de carbone à température ambiante.

Le Tableau I.5 présente d'autres exemples d'oxydes nanoparticulaires dopés, utilisés pour la détection de gaz à température ambiante.

Tableau I.5 : Oxydes nanoparticulaires utilisés pour la détection de gaz à température ambiante.

Matériaux sensibles	Méthode de fabrication	Température de détection (°C)	Gaz détecté	Réf.
SnO ₂ dopé Sb	sol-gel	Ambiante	Cl ₂	[72]
SnO ₂ dopé Pd	sol-gel	Ambiante	CO	[74]
SnO ₂ dopé Ru	évaporation d'oxyde métallique à température élevée	25	NO ₂	[75]
SnO ₂ /SWCNTs	spin coating	Ambiante	NO ₂	[40]
SnO ₂ /MWCNTs	électrofilage	23,5	CO	[73]
	spin-coating	Ambiante	NH ₃	[76]
ZnO ₂ /MWCNTs	impression sérigraphique	Ambiante	NH ₃	[77]
WO ₃ /MWCNT	spin coating	Ambiante	NO ₂	[78]

1.4.3. Oxydes composites

La température de fonctionnement du capteur de gaz peut aussi être diminuée grâce à l'interaction entre les oxydes métalliques composant le système. Cette combinaison peut conduire à une modification de la structure électronique des oxydes composites et par conséquent induire la formation d'une résistance élevée entre les grains de différente nature. Ceci conduit à la formation d'hétérojonctions de type P-N comme par exemple dans les cas des oxydes composites suivants : CuO (p)/SnO₂ (n), CuO (p)/ZnO (n) [79, 80], La₂CuO₄ (p)/ZnO (n) [81] et SmCoO₃(p) /MO_x (n), où M = Fe, Zn, In, Sn [82]. A titre d'exemple, Selim et al. [42] ont fabriqué un capteur en couche épaisse de SnO₂ dopé au ZrO₂ permettant la détection de H₂S à température ambiante. De même, Patel et al. [43] ont montré que les films minces composés d'un mélange d'oxyde d'indium et d'étain (In₂O₃/SnO₂) sont sensibles au méthanol à faible température. D'autres exemples typiques de détection d'espèces chimiques par des surfaces sensibles constituées d'oxydes composites sont donnés dans le tableau I.6.

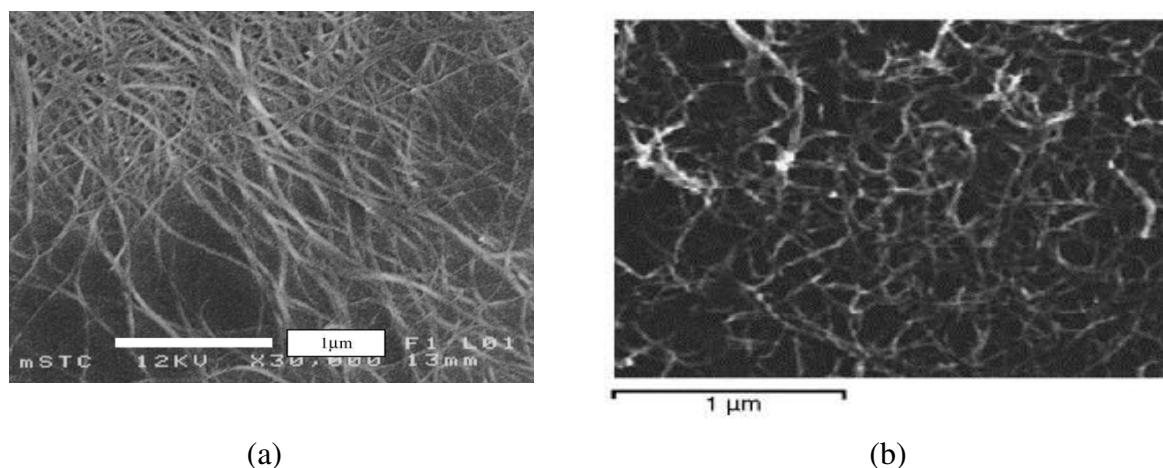
Tableau I.6 : Oxydes composites utilisés pour la détection à faible température.

Matériaux sensibles	Méthode de fabrication	Température de détection (°C)	Gaz détecté	Réf.
CuO/ SnO ₂	sérigraphie	ambiante	H ₂ S	[83]
CuO/ZnO	sérigraphie	ambiante	Cl ₂	[84]
CuO/(Ba _{0.8} Sr _{0.2})(Sn _{0.8} Ti _{0.2})O ₃	traitement mécano-chimique (MCP)	ambiante	H ₂ S	[85]
n-In ₂ O ₃ /n-SnO ₂	méthode d'évaporation directe	ambiante	méthanol	[43]
n-In ₂ O ₃ /n-SnO ₂	sérigraphie	130	méthanol	[86]
n-In ₂ O ₃ /n-SnO ₂	sérigraphie	120	NH ₃	[87]
CeO ₂ -SnO ₂	sol-gel	ambiante	H ₂ S	[88]
ZnO-SnO ₂	précipitation	ambiante	NO ₂	[89]
Cr ₂ O ₃ - ZnO	sérigraphie	ambiante	NH ₃	[90]
TiO ₂ -doped ZnO	evaporation thermique	ambiante	vapeur d'éthanol	[91]
TiO ₂ poreux et ZnO	sérigraphie	ambiante	éthanol et formaldéhyde	[92]
Fe ₂ O ₃ -ZnO	sol-gel	ambiante	NH ₃	[93]
BaTiO ₃ -CuO	pulvérisation cathodique	ambiante	CO	[94]
NiO/Fe ₂ O ₃	sérigraphie	ambiante	méthanol, éthanol, propanol, toluène, acétone et tétrahydrofurane	[95]

1.4.4. Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (NTCs) sont des matériaux de quelques nanomètres de diamètre et de quelques centaines de micromètres de longueur, découverts récemment. Il en existe deux types : les nanotubes de carbone mono-paroi (SWNT) et les nanotubes de carbone à paroi multi-parois (MWNT). Les NTCs présentent des caractéristiques tout à fait uniques en raison de leur forme tubulaire, de leur taille nanométrique et de leur grande surface. Leur résistance électrique peut être considérablement modifiée à température ambiante lorsqu'ils sont exposés aux alcalis, aux halogènes et à divers gaz [96]. Par conséquent, ces nanomatériaux ont le potentiel d'être utilisés comme capteurs chimiques de gaz. Pal et al. [97] ont étudié la sensibilité au méthane (1000 ppm) à température ambiante des nanotubes de carbone multi parois préparés par électrodéposition. De même, Villalpando-Páez et al. [98] ont réussi à détecter des concentrations relativement faibles (1-17%) d'éthanol, d'acétone ou d'ammoniac en utilisant des films minces de MWNTs alignés et orientés. Par ailleurs, Arab et al. [99] ont préparé par décomposition catalytique en phase vapeur assistée par aérosol un capteur à base de MWNTs alignés capable de détecter NH_3 (100-1000 ppm) à température ambiante. De façon similaire, Jang et al. [100] ont développé des couches sensibles à NH_3 à base de MWNTs. Les nanotubes mono-parois (SWNTs) peuvent être aussi utilisés comme élément sensible. Ces capteurs ont permis la détection de 20 ppb de NO_2 et 600 ppb de NH_3 à température ambiante [101]. Park et al. [102] ont également préparé des couches sensibles à base de SWNTs dispersés dans le N,N-diméthylformamide (DMF). Ces capteurs présentent une sensibilité élevée à l'ozone à une concentration aussi faible que 50 ppb et à température ambiante.

La figure I.14 illustre un exemple de morphologie des nanotubes de carbone et les figures I.15 et I.16 présentent les réponses caractéristiques de détection d'ozone et d'ammoniac à température ambiante par des capteurs à base de ce type de matériau.



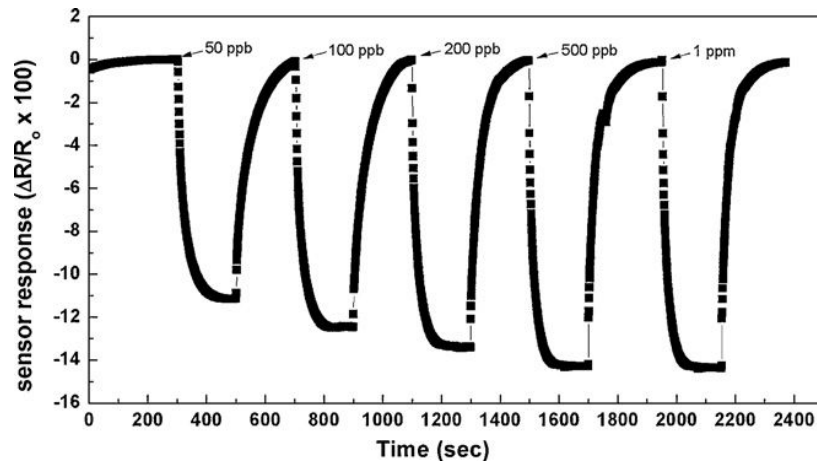


Figure I.15 : Réponses du capteur à base de SWCNT à différents concentration de O₃ [102].

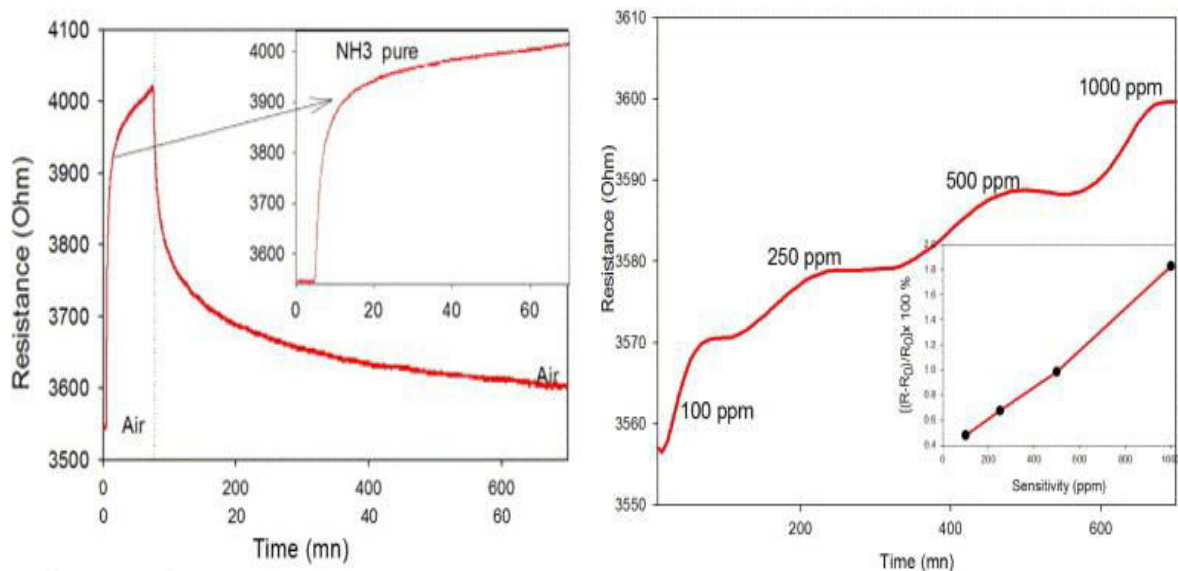


Figure I. 16 : Résistance du capteur à base de MWCNT en fonction du temps pour 1000 ppm d'ammoniac (a) et à différents concentration de NH₃ (b) [99].

Une deuxième approche consiste en la fonctionnalisation ou le dopage des capteurs de gaz à base de nanotubes de carbone. Pour ce faire, Suehiro et al.[105] ont développé des capteurs pour la détection de H₂ fonctionnant à 90°C et possédant une limite de détection de 100 ppm, en procédant à la fonctionnalisation par électrodéposition du palladium sur des nanoparticules des SWNTs. De leur côté, Lu et al. [106] ont fabriqué par pulvérisation cathodique un composite formé de palladium et de SWNTs, utilisé pour détecter une concentrations de méthane allant de 6 à 100 ppm dans l'air à température ambiante.

Une troisième approche consiste à disperser les nanotubes de carbone dans une matrice sensible formée soit d'oxydes métalliques (SnO₂ [107, 108], WO₃ [104], ...) ou encore des polymères (PMMA [109], polystyrène [110]). A cet égard, Ong et al. [111] ont montré la possibilité d'obtenir une couche sensible à base de CNTs/SiO₂ pour la détection de N₂. Nui et al. [112] ont réalisé une modification chimique de MWNT-COOH avec le poly(éthylène glycol) (PEG) en présence de N,N-dicyclohexylcarbodiimide (DCC). Le capteur

fonctionnalisé développé dans ce cas possède, à température ambiante, une réponse rapide et une bonne reproductibilité à la vapeur de chloroforme et une réponse plus élevée que celle de l'acide acétique. De leur part, Bittencourt et al. [104] ont préparé des capteurs par dispersion, de MWNTs fonctionnalisés par un plasma d'oxygène dans une matrice de WO_3 . Ces capteurs ont permis la détection à température ambiante, de dioxyde d'azote, de monoxyde de carbone et d'ammoniac avec une sensibilité meilleure que celle obtenue avec WO_3 sans NTCs qui ne fonctionne qu'à une température supérieure à 150°C . Liang et al. [113] ont fabriqué un capteur à base de $\text{SnO}_2/\text{MWNTs}$. Leurs couches hybrides permettent la détection de 2 ppm de NO_2 et de NO et de 10 ppm d'éthanol et de C_2H_2 .

Le tableau I.7 présente d'autres exemples typiques de capteurs de gaz à base de nanotubes de carbone.

Tableau I.7 : Capteurs des gaz à base des nanotubes de carbone à température ambiante.

Matériaux sensibles	Température de détection ($^\circ\text{C}$)	Gaz détecté	Réf.
MWCNTs	27	CH_4	[97]
MWNTs	25	éthanol, acétone et ammoniac	[98]
MWNTs	25	NH_3	[100]
MWNTs	25	NH_3	[99]
SWNTs	20	NO_2 et NH_3	[101]
SWNTs	25	O_3	[102]
Nanofibres de carbone mésoporeux	27	NO_2	[114]
SWCNTs et MWCNTs	25	CO_2 , C_2H_2 , NH_3 , CH_4 et H_2	[96]
SWCNTs et MWCNTs	25	NO , NO_2	[115]
Pd- MWCNTs	25	H_2	[116]
Pd- SWCNTs	90	H_2	[105]
Pd- SWCNTs	40	méthane	[106]
CNTs/ SiO_2	25	N_2	[111]
MWNTs / WO_3	25	NO_2 , CO et NH_3	[104]
$\text{SnO}_2/\text{MWNTs}$	25	NO_2 , NO , éthanol et C_2H_2	[113]

1.4.5. Capteurs à base de polymères conducteurs

Les polymères conducteurs tels que la polyaniline (PAni), le poly (diphénylamine) (PDPA), le polypyrrole (PPy), le Poly 3,4-éthylènedioxythiophène (PEDOT) et le polythiophène ont permis le développement de capteurs chimiques sensibles à divers gaz à température ambiante [117-119]. A titre d'exemple, Vibha Saxena et al. [120] ont préparé un capteur à base d'un film de polycarbazole très sensible à l'ammoniac à température ambiante, dans la plage de concentration de 0 à 200 ppm. Le tableau I.8 regroupe quelques capteurs de gaz à base de polymères conducteurs fonctionnant à température ambiante.

Tableau I.8 : Polymères conducteurs utilisés pour la détection à température ambiante.

Matériaux sensibles	Température (°C)	Gaz détecté	Réf.
polyaniline nanowires	Ambiante	NH ₃	[121]
p-polyaniline/n-TiO ₂	Ambiante	LPG	[122]
p-polyaniline/n-ZnO	Ambiante	LPG	[123]
polypyrrole/SWCNTs	Ambiante	NH ₃	[124]
n-CdSe/p-polyaniline	27	LPG	[125]
PMMA/carbon black	Ambiante	NO ₂ et NH ₃	[126]
polycarbazole	Ambiante	NH ₃	[120]

Après cette présentation générale des capteurs chimiques résistifs à base d'oxyde métalliques ou autres, fonctionnant à températures élevées ou à l'ambiante, nous allons à présent faire le bilan des dispositifs permettant plus précisément la détection d'ozone et d'ammoniac qui représentent les deux composés cibles de cette étude.

1.5. Détection de l'ammoniac et de l'ozone par les capteurs résistifs : état de l'art

1.5.1 L'ozone (O₃)

L'ozone (O₃) est un gaz oxydant très fort, incolore et d'odeur irritante, il se forme dans l'atmosphère sous l'effet du rayonnement UV par des réactions photochimiques complexes en présence des oxydes d'azote et de composés organiques volatils. L'ozone est également produit dans l'environnement des bureaux par les photocopieurs et les imprimantes laser. Ce gaz est largement utilisé dans divers domaines tels que les produits alimentaires, pharmaceutiques et textiles, les industries chimiques, le traitement de l'eau et la purification des gaz. D'autre part, l'ozone est très nocif pour la santé humaine et peut dégrader les matériaux. Par conséquent, l'ozone représente des problèmes lorsque sa concentration dans l'atmosphère augmente au-delà du seuil de 50 ppb (120 µg.m⁻³) par jour pendant 8h selon l'organisation mondiale de la santé. L'exposition à 0,1-1ppm de O₃ cause des maux de tête,

des brûlures des yeux et des irritations respiratoires. Par conséquent, il est très important de surveiller la concentration de l'ozone dans l'atmosphère.

1.5.1.1. Détection de l'ozone par des capteurs à base d'oxydes métalliques

D'une façon générale, il est admis que les gaz oxydants tels que O_3 , O_2 , NO_2 ,... induisent une augmentation, à température relativement élevée, de la résistance électrique des couches minces constituées d'oxyde semi-conducteur de type N (SnO_2 , In_2O_3 , ZnO ,...), alors que, sous formes massives ou couches épaisses (environ 10–100 μm), ils ne sont pas sensibles à l'ozone, contrairement au cas des gaz réducteurs et inflammables tels que CO , H_2 , CH_4 et NH_3 . Par ailleurs, la diminution de la taille des grains des capteurs à base de couches épaisses n'améliore pas leur sensibilité à ce gaz, qui demeurent faible en comparaison avec des capteurs en couches minces [22, 127]. De plus, ces couches épaisses souffrent du problème de diffusion de O_3 dans le réseau comme il a été observée dans les capteurs conçus par Kim et al. [128]. L'amélioration de la sensibilité à l'ozone, rapportée par Sahm et al. [129] pour des capteurs à base de In_2O_3 fabriqués par spin-coating, a été expliquée par une diminution considérable de l'épaisseur des couches sensibles. Ces résultats ont poussé les chercheurs à opter pour le choix de la technologie des films minces pour l'élaboration des capteurs chimiques résistifs adaptés à la détection d'ozone.

Les oxydes métalliques les plus étudiés pour l'élaboration des capteurs sensibles à l'ozone sont In_2O_3 , WO_3 , SnO_2 et ZnO [130-136]. Leur principal inconvénient réside dans leurs températures de fonctionnement comprises entre $80^\circ C < T^\circ < 500^\circ C$. Par exemple, les capteurs d'ozone conçus par Aliwell et al. [137, 138] opérant à $450^\circ C$, souffrent du problème d'une diffusion accrue de l'oxygène dans le matériau, accompagnée par la dérive temporelle des signaux des capteurs. En outre, une température de fonctionnement élevée engendre le problème d'interférences avec d'autres gaz oxydants comme NO_x ainsi que la possibilité d'empoisonnement des sites actifs. D'autres oxydes métalliques tels que TiO_2-SnO_2 [139], ZnO [140], $CuAlO_2$ [141], $CuCrO_2$ [142], $SmFe_{1-x}Co_xO_3$ [143] ont été également utilisés comme couches sensibles à l'ozone à température ambiante. Toutefois, leurs performances de détection restent inférieures à celles de SnO_2 et In_2O_3 . En effet, la détection de O_3 à température ambiante se traduit généralement par une très faible sensibilité et un temps de recouvrement élevé [141]. L'utilisation des sources d'irradiation UV pour activer les processus des réactions photocatalytiques ou de désorption (régénération rapide) est nécessaire [139, 140, 144].

En ce qui concerne les matériaux polymériques couramment utilisées pour la conception de capteurs résistifs [145-150], leur utilisation pour la détection d'ozone s'est avérée limitée puisqu'il a été montré que l'ozone peut être un initiateur ou un accélérateur de destruction de manière irréversible de ces polymères [151]. En conséquence, les capteurs d'ozone polymériques ont une durée de vie courte. A titre d'exemple, Brunett et al. [148] ont montré que les capteurs à base de 300 nm de cuivre phtalocyanine ne peuvent fonctionner en continu sous ozone que quelques jours seulement.

Des recherches sur la détection d'ozone ont aussi été menées sur des capteurs à base de nanotubes de carbone [102, 152, 153]. Néanmoins, les sensibilités obtenues pour l'ozone sont inférieures à celles obtenues avec les capteurs à base d'oxydes métalliques.

Le tableau I.9 regroupe des caractéristiques de détection d'ozone par des capteurs résistifs les plus utilisés.

Tableau I.9 : Exemple de capteurs à base d'oxydes métalliques sensibles à l'ozone.

Materiel	Paramètres de couche de détection	Température de fonctionnement du capteur (°C)	Concentration détectée	Ref.
WO ₃	<i>d</i> ~ 35-50 nm <i>e</i> ~ 20-100 nm	250°C	0,8 ppm	[154-157]
SnO ₂	<i>d</i> ~ 260 nm	350°C	50 ppb	[24]
SnO ₂	<i>d</i> ~ 300 nm	350°C	60 ppb	[22, 158]
SnO ₂	<i>d</i> ~ 100 nm <i>e</i> ~ 15 nm	120°C	250 ppb	[159]
SnO ₂	<i>d</i> ~ 30–50 nm <i>e</i> ~ 10–15 nm	280°C	1 ppm	[160-162]
SnO ₂	<i>d</i> ~ 20–30 nm <i>t</i> < 6–8 nm	320°C	1 ppm	[163]
SnO ₂	<i>d</i> ~ 40–50 nm <i>t</i> < 6–8 nm	150°C	1 ppm	[164]
In ₂ O ₃	<i>d</i> ~ 100 nm <i>t</i> ~ 12 nm	85°C	250 ppb	[165]
In ₂ O ₃	<i>t</i> ~ 8 nm	350°C 200°C	76 ppb 76 ppb	[129]
In ₂ O ₃	<i>d</i> ~ 30–50 nm <i>t</i> ~ 10–15 nm	200–300°C	1 ppm	[131, 166-168]
In ₂ O ₃	<i>d</i> = 50 nm	400°C	60 ppb	[134]
In ₂ O ₃	<i>d</i> -- <i>t</i> ~ 8 nm	300°C	100 ppb	[135, 169]
In ₂ O ₃	<i>d</i> ~ 20 µm <i>t</i> ~ 20 nm	270°C	1 ppm	[170]
In ₂ O ₃	<i>d</i> ~ 5 µm	25°C	1,2 ppm	[171]
TiO ₂ -SnO ₂	<i>t</i> ~ 17 nm	20°C	2000 ppb	[139]
ZnO	<i>d</i> -- , <i>t</i> --	25°C	2500 ppb	[140]
CuAlO ₂	<i>d</i> ~ 10-80 µm	50°C	0,1%	[141]
CuCrO ₂	<i>t</i> ~ 10-80 nm	25°C	50000 ppb	[142]

d : épaisseur du film; *t* : taille des grains.

A la lecture de ce tableau, nous pouvons constater que les couches minces de capteurs résistifs sont capables de détecter l’ozone à l’état de traces (ppb). Néanmoins, le fonctionnement de la plupart d’entre eux nécessite un chauffage à des températures relativement élevées, ce qui entraîne des inconvénients majeurs du point de vue du coût, de la stabilité et de la consommation énergétique. Par exemple, les capteurs d’ozone conçus par Aliwell et al. [137] et [138] opérant à 450°C, souffrent du problème d’une diffusion accrue de l’oxygène dans le matériau, accompagnée par la dérive temporelle des réponses des capteurs. Ceux détectant l’ozone à température ambiante nécessitent des teneurs supérieures à 2000 ppb pour fonctionner [137-138, 140]. La figure I.17 montre une étude comparative des sensibilités de détection de O_3 par des capteurs à base de SnO_2 et de In_2O_3 . Dans les deux cas, le maximum de réponse se situe dans la même plage de température de fonctionnement 200-320°C, ce maximum augmente et se déplace vers des températures de travail plus élevées quand l’élaboration des couches est faite à température élevée (1...> 2 ...> 3). Il dépend fortement de la taille des grains du matériau sensible (d), de l’épaisseur du film, de la température de recuit et de la technique de dépôt. La couche SnO_2 préparée par la méthode Successive Ionic Layer Deposition (SLID) est plus sensible et a une température de fonctionnement plus faible, de l’ordre de 150°C (courbe 5).

En somme, les capteurs à base de SnO_2 qui sont très sensibles à l’ozone ne le sont que pour des températures supérieures à 120°C. Ces capteurs n’ont fait l’objet d’aucune étude de détection de O_3 à température ambiante. Dans ce travail, nous avons opté pour le développement de nouvelles couches à base de SnO_2 sensibles à O_3 à température ambiante en utilisant le procédé sol-gel.

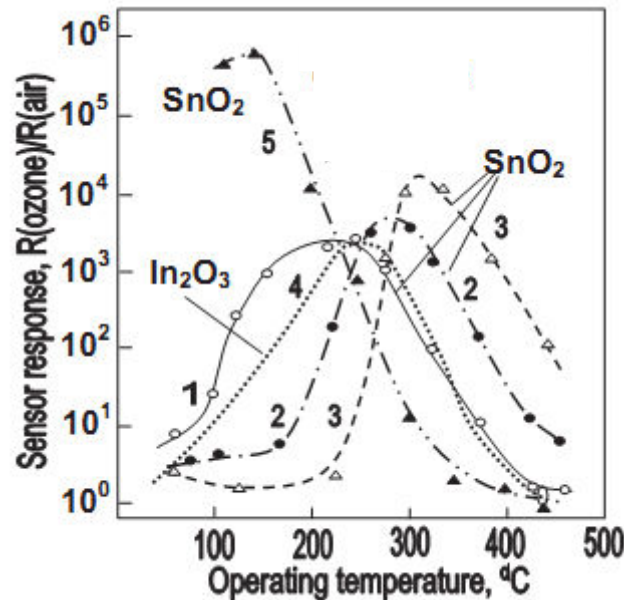


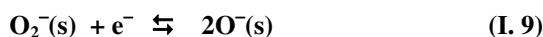
Figure I.17 : Sensibilités à l’ozone des capteurs à base de SnO_2 (courbes 1-3) et In_2O_3 (4) en fonction des températures de fonctionnement, des conditions de préparation et de la taille des grains des oxydes.
(1) : $T_{\text{élab}} = 320^\circ\text{C}$, $d \sim 50 \text{ nm}$; (2) : $T_{\text{élab}} = 460^\circ\text{C}$, $d \sim 50 \text{ nm}$; (3) : $T_{\text{élab}} = 520^\circ\text{C}$, $d \sim 30 \text{ nm}$; (4) : $T_{\text{élab}} = 450^\circ\text{C}$; $d \sim 70 \text{ nm}$; (5) : $T_{\text{élab}} = 600^\circ\text{C}$ préparée par la SILD (Successive Ionic Layer Deposition) ([131, 160] et [164]).

1.5.1.2 Mécanisme de détection d'ozone par des capteurs à base d'oxydes métalliques

La détection des gaz par les oxydes comme SnO_2 , est étroitement liée à l'humidité de l'air [23, 161, 171], à la pression de O_2 [172, 173], au rapport stœchiométrique O/Sn [174], à la texture et à la nature des contacts interagglomérats ou intergrains au sein de la matrice [26]. La température de dépôt ou de recuit influe également sur la réponse de SnO_2 au gaz oxydants dans le domaine de température 300-1000°C [175]. A cet égard, Dieguez et al. [176] ont montré que, à 210°C et sous 50% d'humidité relative, la calcination de SnO_2 à 1000°C augmente fortement la sensibilité à NO_2 qui a le même mécanisme de détection que O_3 et réduit celle de CO (gaz réducteur). Pour expliquer ce résultat, ils ont avancé que la calcination de SnO_2 améliore la qualité cristalline et diminue la distorsion du réseau et par suite la concentration des espèces oxygénées adsorbées diminue. La même interprétation a été formulée par Korotcenkov [177] qui explique cet effet de température de recuit ou de dépôt par la diminution de la hauteur de la barrière de potentiel à l'interface intergranulaire. Cette diminution de potentiel réduit la surface d'échange avec les gaz réducteurs et l'augmente avec les oxydants durant le processus d'interaction solide/gaz. La raison de la chute du potentiel qui engendre la variation de la surface d'échange est attribuée à la diminution de la charge de surface c'est-à-dire à la diminution de la concentration des ions d'oxygène adsorbés à la surface après recuit. Concernant l'effet de l'humidité, Leblanc et al. [178] et Brinzari et al. [179] ont montré que la désorption des molécules de H_2O à des températures supérieures à 100°C, favorise la sensibilité de détection de O_3 par SnO_2 . En effet, les molécules d'eau bloquent les sites de dissociation de O_3 qui sont d'ailleurs les mêmes centres nécessaires pour la dissociation de O_2 adsorbé. Selon Egashira et al. [180] et Williams et al. [181], les molécules d'eau désorbent complètement de la surface de SnO_2 à des températures supérieures à 80°C-100°C alors que les molécules de O_2 désorbent à des températures supérieures à 200°C. Ceci explique pourquoi les capteurs résistifs sont insensibles aux gaz oxydants à faible température. Donc, pour obtenir une bonne sensibilité à O_3 , les quantités d'eau, d'ions d'oxygène et de groupements hydroxydes de surface de SnO_2 doit être très faible. En effet, contrairement aux gaz réducteurs, l'ozone n'a pas besoin de la présence des espèces oxygénées adsorbées pour être détecté et l'adsorption de ces espèces gêne la détection d' O_3 .

Les mécanismes connus de la littérature s'appuient généralement sur l'adsorption compétitive de l'oxygène de l'air et de l'ozone pour expliquer les mécanismes réactionnels de détection de l'ozone par des oxydes métalliques.

En se basant sur des données de la littérature (*paragraphe 1.3.2.1.*), Berry et al. [24] ont suggéré que selon la température de l'oxyde (type N), les deux mécanismes d'adsorption de l'oxygène sont possibles:



(s) : surface

Pour SnO_2 , la réaction (I.8) est favorable à température relativement faible (<200°C) et à forte pression de O_2 . Aux températures supérieures à 300°C, la réaction (I.9) prédomine. Cependant selon Chang et al. [182], la température de transition entre les deux espèces est 160°C alors que d'après McAleer et al. [183], elle est située aux alentours de 230°-350°C.

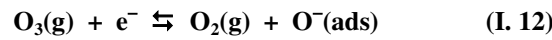
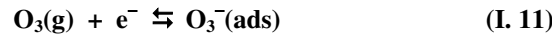
Selon des données de la littérature, l'ozone pourrait s'adsorber à la surface de SnO_2 , en captant un électron de la bande de conduction suivant la réaction :



On assistera dans ces conditions à une augmentation de la résistance de la couche sensible.

La réaction I. 10 est possible pour certains auteurs : Gurlo [184] à T température inférieure à 150°C sur In_2O_3 et Naydenov [185] à température inférieure à 65°C sur CeO_2 . Pour d'autres, elle est peu probable vue l'instabilité et la forte réactivité des espèces O_3^- [186].

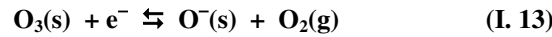
De leur côté, les auteurs Barsan et al. [187] et Chang et al. [188] ont proposé les réactions chimiques suivantes entre O_3 et SnO_2 , montrant le caractère accepteur de O_3 :



A température supérieure à $100\text{-}150^\circ\text{C}$, la réaction (I.12) de dissociation de O_3 est prédominante, l'oxygène se trouve à la surface de SnO_2 sous forme atomique et ionisé (O^-)

A température inférieure à 100°C , la réaction (I.11) est favorable

Une autre interprétation de l'ionosorption de O_3 qui engendre l'augmentation de la résistance des matériaux semi-conducteurs de type N, est avancée par Becker et al. [22] :



Par ailleurs, des études ont montré que la molécule O_3 est seulement observée à la surface des oxydes métalliques SnO_2 et In_2O_3 à température inférieure à 300°C [22] [184]. En se basant sur les ces données, Koretcenkov et al. [160] ont établi le diagramme de la figure I.18 illustrant les processus se déroulant à la surface de SnO_2 durant la détection de O_3 à température supérieure à 80°C . La couche sensible est préparée à 320°C par la méthode spray.

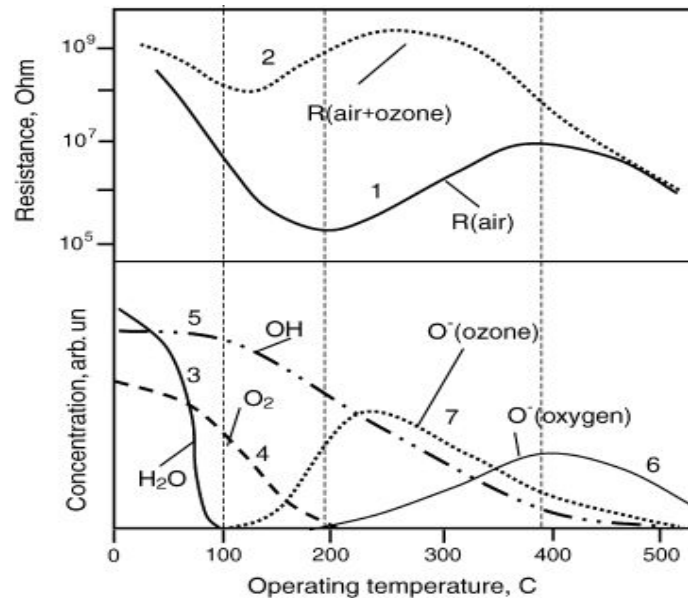


Figure I.18 : Évolution des espèces de surface durant la détection de O_3 par des couches minces de SnO_2 [160]. 1 : résistance du film dans l'air, 2 : résistance du film en présence de O_3 dans l'air, concentrations surfaces de H_2O (3), O_2 (4), OH^- (5), O^- provenant de O_2 (6) et O^- provenant de la dissociation de O_3 (7).

Ce schéma montre bien que le maximum de réponse à O_3 coïncide avec une résistance minimale de SnO_2 sous air qui correspond à l'absence d'ions d'oxygène provenant de O_2 à la surface du dioxyde c'est-à-dire que le maximum de sensibilité est obtenu lorsque la surface est exempte d'ions oxygénés. De même, il montre que la température optimale de détection de O_3 est inférieure que celle de O_2 car la $T_{max}(O\text{-}ozone) < T_{max}(O\text{-}O_2)$. En d'autres termes, le maximum de réponse à O_3 se produit à une température inférieure à celle correspondante à la dissociation de O_2 .

Il ressort de cette étude que pour pouvoir détecter l'ozone à température ambiante, la concentration en oxygène, en eau et espèces hydroxylées à la surface des couches sensible de SnO_2 , doit être relativement faible. Le choix de la technique et des conditions de fabrication des couches de SnO_2 ainsi que les post-traitements sont les paramètres d'influence dont l'optimisation permettrait l'élaboration des films de SnO_2 sensible à l'ozone à température ambiante.

1.5.2 L'ammoniac (NH_3)

L'ammoniac est un gaz à caractère basique plus léger que l'air, incolore dans les conditions de température et de pression normales, dégageant une odeur piquante (sa limite olfactive se situe généralement à partir d'une concentration comprise entre 5 et 25 ppm). Il est stable à température ambiante (décomposition thermique à $450^\circ C$ - $550^\circ C$).

Ce gaz est couramment utilisé dans de nombreux secteurs de l'industrie chimique, notamment dans la chimie du pétrole et des carburants, dans le traitement des métaux, ou encore dans l'industrie du papier. Dans l'atmosphère, il provient essentiellement des activités agricoles (engrais et déjections animales). Il est également utilisé comme gaz réfrigérant. On le retrouve aussi dans la fumée de cigarette et dans certains produits domestiques [189].

Bien que souvent présent dans l'environnement, l'ammoniac est considéré comme un gaz toxique, pouvant avoir des effets nocifs sur la santé tels que l'irritation des muqueuses oculaires et respiratoires. Ce composé est également néfaste pour notre écosystème. Il peut former des mélanges explosifs avec l'air dans les limites de 15 à 28% en volume. Le contact de l'ammoniac avec certains produits tels que le mercure, les halogènes, le calcium, l'oxyde d'argent,... est une source d'incendies et d'explosions.

En raison de sa toxicologie et de sa réactivité chimique, l'utilisation de l'ammoniac est soumise à un certain nombre de réglementations. A titre d'information, en France, la Valeur Limite d'Exposition à Court Terme (VLCT), mesurée sur une durée maximale de 15 minutes, est fixée à 10 ppm (soit 7 mg/m^3) alors que la Valeur Moyenne d'Exposition (VME), estimée sur la durée d'un poste de travail pendant 8 heures, est de 20 ppm (soit 14 mg/m^3).

Plusieurs équipes de recherche s'intéressent à la détection de l'ammoniac en utilisant différents matériaux sensibles, tels que les oxydes métalliques, les zéolithes [190], les nanotubes de carbone, les polymères,

1.5.2.1 Détection de l'ammoniac par des capteurs à base d'oxydes métalliques

De nombreux chercheurs ont tenté de fabriquer des détecteurs de NH_3 à base d'oxydes simples [191], mixtes [90, 93], dopés [192] ou encore à base de couches hybrides telles que

SnO₂/NTCs [76] et TiO₂/NTCs [193]. La plupart de ces travaux ont mis l'accent sur les applications à haute température (jusqu'à 300°C) alors que l'état de l'art lié aux capteurs à base d'oxydes sensibles à l'ammoniac à température ambiante est limité à quelques œuvres [194-197]. De plus, à ce jour, très peu d'études ont été rapportées sur la possibilité de détection de NH₃ à température ambiante par des couches sensibles à base de SnO₂ sans modifications ni additifs [61, 195, 198].

Le tableau I.10 résume quelques exemples de détection d'ammoniac par des capteurs à base d'oxydes métalliques.

Tableau I.10 : Capteurs résistifs à base d'oxyde métalliques pour la détection d'ammoniac

Matériaux de détection	Morphologie	Température de fonctionnement (°C)	Concentrations détectées	Ref.
SnO ₂	nanorods	100, 400	500 ppm	[199, 200]
SnO ₂	---	150-400	0,05–10% vol	[201]
SnO ₂	---	25	5-30 ppm	[61]
SnO ₂	nanoparticules	25	50 ppm	[195]
SnO ₂	---	25	9 ppm	[198]
MoO ₃	nanoparticules	462	8-100 ppm	[202]
ZnO	nanofils	80–180	25 ppm	[203]
ZnO	nano-feuilles	25	40-160 ppm	[196]
ZnO	nanoparticules	30	50-90 ppm	[62]
ZnO	nanofils	200	2-100 ppm	[204]
In ₂ O ₃	Nanotubes	200–600	5-25 ppm	[205]
In ₂ O ₃	---	25–100	30-300 ppm	[206]
WO ₃	---	200- 400	1-50 ppm	[207]
WO ₃	---	300	10 ppm	[208]
WO ₃	nanowire	250	907-1500 ppm	[209]
WO _{2,72}	nanotiges	20-200	10-100 ppm	[194]
TiO ₂	nanoparticules	300, 350	43-156 ppm	[191]
TeO ₂	---	25	10-100 ppm	[210]
TeO ₂	nanofils	26	100-500 ppm	[197]
Cr ₂ O ₃ /ZnO	nanoparticules	25-450	13,7-300 ppm	[90]
TiO ₂ /In ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ ,	---	41	10-350 ppm	[211]
Fe ₂ O ₃ /ZnO	nanoparticules	25	0,4 ppm	[93]
(Ba _{0.87} Sr _{0.13})TiO ₃	---	350	10-300 ppm	[212]
Ba _{0.5} Sr _{0.5} TiO ₃	nanoparticules	270	160 ppm	[213]
(Ce, Zr,Mg) / V ₂ O ₅	---	500	100-500 ppm	[214]
SnO ₂ dopés Sb	nanoparticules	25	50 ppm	[215]
SnO ₂ dopés Pt et SiO ₂	---	160	30-200 ppm	[192]
SnO ₂ /MWNTs	Nanoparticules / nanotube	25	60-800 ppm	[76]

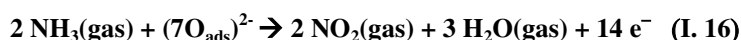
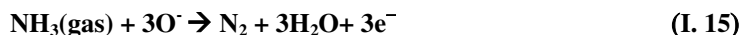
Matériaux de détection	Morphologie	Température de fonctionnement (°C)	Concentrations détectées	Ref.
SnO ₂ /SWNTs	Nanoparticules / nanotube	25	1-100 ppm	[216]
SnO ₂ /polyaniline	---	25	100-500 ppm	[217]
TiO ₂ /CNT	Nanoparticules / nanotube	27	1 & 4% par volume	[193]
ZnO dopés Pd et COOH-MWNTs	Nanoparticules / nanotube	27	43-60 ppm	[77]

* PABS: poly(m-aminobenzène sulfonique)

1.5.2.2 Mécanisme de détection de l'ammoniac par des capteurs à base d'oxydes métalliques à haute température

De nombreux modèles ont été proposés pour tenter d'expliquer mécanisme de détection de l'ammoniac par des capteurs à base d'oxydes métalliques [218]. Il est bien établi maintenant que les capteurs de gaz fonctionnent sur le principe du changement de conductance due à l'adsorption des molécules de gaz sur la couche sensible.

Les espèces oxygénées (O₂⁻, O⁻, OH⁻, O²⁻, ...) adsorbées en surface de l'oxyde métallique interagissent avec des gaz réducteurs à haute température (> 150°C) ce qui entraîne une augmentation de la conductivité du film. Ainsi, en présence de NH₃, les réactions d'oxydation I.15 et I.16 peuvent se produire suivant la température de fonctionnement et donc des espèces oxygénées prédominantes en surface.



1.5.2.3 Mécanisme de détection à température ambiante

L'un des oxydes les plus étudiés pour la détection de NH₃ à température ambiante est ZnO modifié [93, 219]. La détection de 30 ppm de NH₃ à 30°C par ZnO dopé au Pd a été observée par Rao et al. [62]. Ces auteurs ont constaté une chute de la résistance électrique du capteur due selon eux à la réaction entre NH₃ et l'eau adsorbée sur cet oxyde pour donner l'hydroxyde d'ammonium NH₄OH volatil. Le même comportement a été observé par Huixiang Tang et al. [93] en dopant ZnO par Fe₂O₃. Ces auteurs ont suggéré que la détection de l'ammoniac est un processus en plusieurs étapes impliquant à la fois les interactions réducteur-oxydant et acide-base. La réactivité de réactions acido-basiques des oxydes dépend de l'électronégativité du cation métallique. Les électronégativités de Pauling de Fe-O et Zn-O sont respectivement 1,83 et 1,65 dans les unités de Pauling [220]. Ainsi, l'adsorption des molécules de gaz à détecter sur les sites de Lewis serait augmentée lorsque ZnO est dopé par les nanoparticules de Fe₂O₃. De leur côté, Patil et al. [219] ont avancé que l'addition de MnO₂ à ZnO induit une augmentation de l'acidité de surface de la couche sensible et favorise la formation de cations ammonium NH₄⁺ qui contribuent à la diminution de la résistance électrique du matériau.

Par ailleurs, Kim et al [194], ont observé lors de la détection à température ambiante de NH_3 par des nanotiges d'oxyde de tungstène non stœchiométrique ($\text{WO}_{2.72}$), un comportement complètement inverse. En effet, la résistance du détecteur augmente lorsqu'il est exposé à 100 ppm de NH_3 . Le mécanisme avancé pour expliquer ce comportement est la diminution de la mobilité des porteurs de charge libres à la surface de $\text{WO}_{2.72}$ suite à l'adsorption de NH_3 . En effet, d'après ces auteurs, le nombre de collisions subies par les porteurs dans le volume est comparable à celui des collisions extérieures (surface) en raison de l'épaisseur très mince des nanotiges (nanorods) de $\text{WO}_{2.72}$ très proche du libre parcours moyen des porteurs de charges. Les molécules de NH_3 peuvent donc fonctionner comme des centres bloquants, réduisant ainsi la mobilité des porteurs libres, et par conséquent augmentent la résistance du capteur.

Le même comportement a été observé par Sipra Choudhury et al. [61] lors de l'étude de la sensibilité à température ambiante des films ultra-minces de SnO_2 vis-à-vis de l'ammoniac. La résistance électrique de ces fines couches ($\approx 113 \text{ \AA}$) augmente suite à la diminution de la mobilité des porteurs lors de l'adsorption de NH_3 . De leur part, Betty et al. [198], ont suivi par spectroscopie d'impédance électrique la détection réversible de NH_3 à température ambiante par des capteurs ultra-minces de SnO_2 préparés par la technique de Langmuir Blodgett. Ces capteurs ont montré une augmentation rapide de leur résistance électrique en présence de NH_3 . La réversibilité de détection suggère que les molécules d'ammoniac s'adsorbent et se désorbent facilement à la surface de SnO_2 à température ambiante. Ceci est dû à la faible énergie d'interaction entre l'hydrogène de l'ammoniac et l'oxygène de surface de SnO_2 ($E_{\text{N-H-O}} = 5 \text{ kcal.mol}^{-1}$) comparée à celle de la liaison ($E_{\text{N-H}} = 93 \text{ kcal.mol}^{-1}$) de la molécule d'ammoniac. D'après ces auteurs, l'ammoniac adsorbé peut fonctionner en tant que centres de diffusion actifs réduisant ainsi la mobilité des porteurs libres et par conséquent l'augmentation de la résistance. Ceci est dû au fait que le libre parcours moyen des porteurs de charge libres est comparable à la dimension des grains.

Les figures I.19, I.20 et I.21 illustre les comportements antagonistes de détection de l'ammoniac à température ambiante par les capteurs à base de SnO_2 et de $\text{WO}_{2.72}$ et par le capteur à base de ZnO dopé à 2% de Fe_2O_3 respectivement.

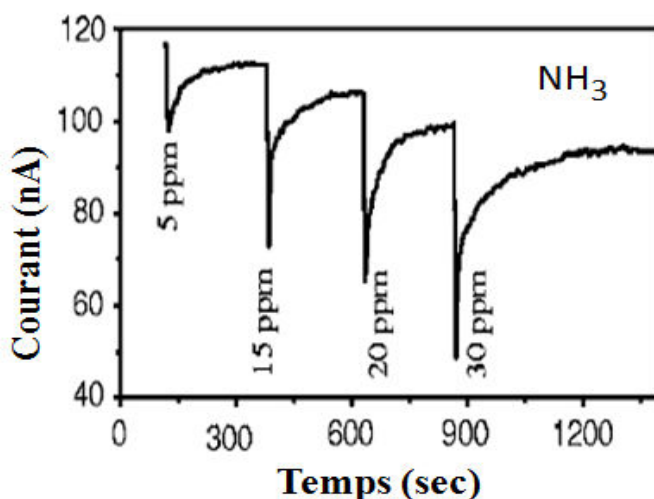


Figure I.19 : Réponses à température ambiante du capteur SnO_2 à différents concentration de NH_3 [61].

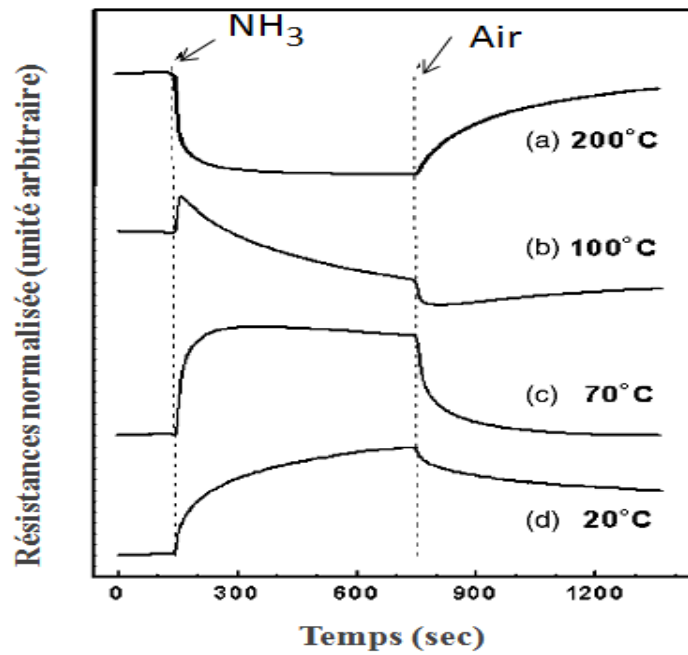


Figure I.20 : Effet de la température de fonctionnement sur la résistance normalisée du capteur $\text{WO}_{2.72}$ nanotiges à 100 ppm de NH_3 [194].

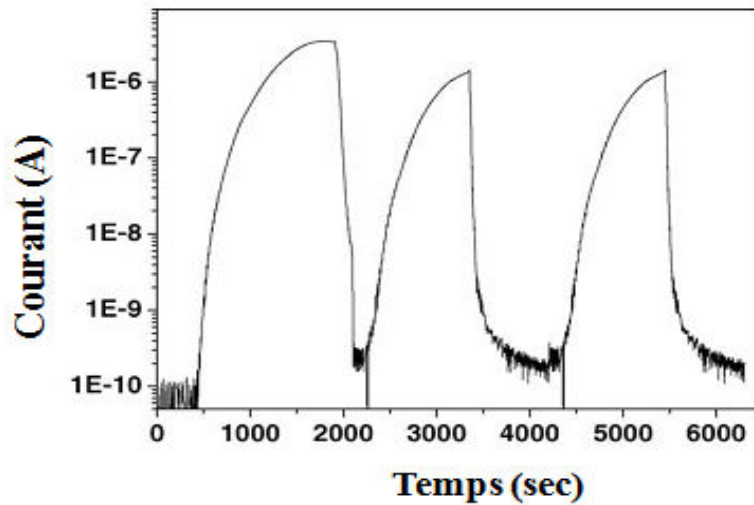


Figure I.21 : Réponses à température ambiante du capteur 2% Fe_2O_3 - ZnO à 0.4 ppm de NH_3 [93].

En résumé, les recherches sur les capteurs à base de SnO_2 fonctionnant à température ambiante sont encore très limitées et des efforts restent à faire pour comprendre les mécanismes de détection ainsi que la corrélation entre la composition et la microstructure des couches sensibles de SnO_2 et leurs propriétés de détection à basses températures.

I.6 Synthèse et objectif de l'étude

Les résultats de cette synthèse bibliographique ont montré la possibilité de détection d'ozone et d'ammoniac en utilisant des capteurs chimiques résistifs. Parmi les nombreux oxydes métalliques permettant l'élaboration de couches sensibles à l'ozone et l'ammoniac, le dioxyde d'étain montre dans les deux cas une sensibilité intéressante à ces deux composés cibles, mais pour des températures de fonctionnement élevées.

La littérature mentionne également le fait que l'élaboration de couches sensibles nanostructurées permet dans la plupart des cas de pouvoir abaisser la température de fonctionnement des capteurs résistifs.

Les principaux facteurs agissant sur les performances de détection des espèces gazeuse par une couche sensible, en l'occurrence sa température de fonctionnement, sont la composition chimique de surface, la microstructure, la stœchiométrie de l'oxyde, les concentrations de O_2 et H_2O (relatif au nombre de molécules en contact avec la surface, du matériau ainsi que le débit gazeux en surface (relatif au nombre de collisions gaz/surface)).

Dans ce cadre et prenant en compte le fait que les températures élevées de travail des capteurs résistifs présentent un inconvénient majeur pour leur fonctionnement, nous envisageons le développement de couches sensibles à base de dioxyde d'étain fonctionnant à température ambiante.

Il apparaît clairement alors que le point dur pour développer des dispositifs de capteurs sensibles à température ambiante est l'optimisation des paramètres d'influence suscités.

Ce développement s'appuiera en particulier sur la mise au point d'une nouvelle formulation du sol conduisant à l'élaboration du dioxyde d'étain par voie sol-gel et sur l'utilisation de surfactants permettant le contrôle de la morphologie et composition chimiques des couches sensibles déposées.

L'étude de paramètres tels que les conditions de recuit des couches (température et durée) et la caractérisation physico-chimiques des matériaux sensibles déposés permettront d'identifier quels sont les facteurs les plus propices à l'obtention d'une couche sensible nanostructurée, condition favorable à la diminution de la température de détection et par suite conférer aux capteurs développés une stabilité dans le temps, un coût peu cher, une portabilité et une reproductibilité.

Liste des figures du chapitre I :

Figure I.1 : Schéma fonctionnel d'un capteur de gaz semi-conducteur.	7
Figure I.2 : Maille élémentaire du réseau de dioxyde d'étain.	12
Figure I. 3 : Représentation schématique du réseau cristallin de SnO_2 avec création d'une lacune d'oxygène.	13
Figure I.4 : Représentation schématique du diagramme de bande de SnO_2 en présence de cations Sn^{2+}	13
Figure I.5 : Diagramme schématique des processus de transition directe et indirecte dans un semiconducteur (a), Structure de bande calculée (b).	14
Figure I.6 : Résistance de SnO_2 en fonction de la température.	15
Figure I.7 : Mécanisme d'adsorption de l'oxygène en surface du dioxyde d'étain.	16
Figure I.8 : Effet de la taille des cristallites du SnO_2 nanoporeux recuit à 400°C sur la sensibilité à 800 ppm de H_2 (●) et CO (○) dans l'air à une température de fonctionnement de 300°C	17
Figure I.9 : Effet de la taille des cristallites sur la sensibilité des capteurs de gaz à base d'oxyde métallique: (a) $D \gg 2L_d$, (b) $D \geq 2L_d$, (c) $D < 2L_d$	18
Figure I.10 : Illustration schématique d'un capteur de gaz résistif élaboré en couche épaisse (a) et en couche mince (b).	19
Figure I.11 : Variation de la réponse du capteur en fonction du temps.	20
Figure I.12 : Mesure de la conductance sous benzène à 10 ppm en fonction de la température.	21
Figure I.13 : Différentes nanostructures d'oxydes métalliques : a) nanoparticules sphériques de SnO_2 , b) nano-fibres de SnO_2 , c) nano-bâtonnets de ZnO , d) nano-tubes de SnO_2 , e) nano-fils de SnO_2 , f) nano-tiges de SnO_2 , g) nanorubans de SnO_2	22
Figure I. 14 : Micrographie MEB de : (a) SWCNT et (b) MWCNT.	27
Figure I.15 : Réponses du capteur à base de SWCNT à différents concentration de O_3	28
Figure I. 16 : Résistance du capteur à base de MWCNT en fonction du temps pour 1000 ppm d'ammoniac (a) et à différents concentration de NH_3 (b).	28
Figure I.17 : Sensibilités à l'ozone des capteurs à base de SnO_2 (courbes 1-3) et In_2O_3 (4) en fonction des températures de fonctionnement,des conditions de préparation et de la taille des grains des oxydes. (1) : $T_{\text{élab}} = 320^\circ\text{C}$, $d \sim 50 \text{ nm}$; (2) : $T_{\text{élab}} = 460^\circ\text{C}$, $d \sim 50 \text{ nm}$; (3) : $T_{\text{élab}} = 520^\circ\text{C}$, $d \sim 30 \text{ nm}$; (4) : $T_{\text{élab}} = 450^\circ\text{C}$; $d \sim 70 \text{ nm}$; (5) : $T_{\text{élab}} = 600^\circ\text{C}$ préparée par la SILD (Successive Ionic Layer Deposition).	33
Figure I.18 : Évolution des espèces de surface durant la détection de O_3 par des couches minces de SnO_2 . 1 : résistance du film dans l'air, 2 : résistance du film en présence de O_3 dans l'air, concentrations surfaces de H_2O (3), O_2 (4), OH^- (5), O^- provenant de O_2 (6) et O^- provenant de la dissociation de O_3 (7).	35
Figure I.19 : Réponses à température ambiante du capteur SnO_2 à différents concentration de NH_3	39
Figure I.20 : Effet de la température de fonctionnement sur la résistance normalisé du capteur $\text{WO}_{2,72}$ nanotiges à 100 ppm de NH_3	40
Figure I.21 : Réponses à température ambiante du capteur 2% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ à 0.4 ppm de NH_3	40

Liste des tableaux du chapitre I :

Tableau I.1 : Classification des capteurs de gaz selon leur principe de détection	8
Tableau I.2 : Paramètres influants sur les caractéristiques des capteurs chimiques de gaz	10
Tableau I.3 : Caractéristiques de quelques matériaux sensibles utilisés pour la détection de gaz	12
Tableau I.4 : Nanostructures d'oxydes métalliques fonctionnant à faible température.	23
Tableau I.5 : Oxydes nanoparticulaires utilisés pour la détection de gaz à température ambiante.	25
Tableau I.6 : Oxydes composites utilisés pour la détection à faible température.	26
Tableau I.7 : Capteurs des gaz à base des nanotubes de carbone à température ambiante.....	29
Tableau I.8 : Polymères conducteurs utilisés pour la détection à température ambiante.....	30
Tableau I.9 : Exemple de capteurs à base d'oxydes métalliques sensibles à l'ozone.	32
Tableau I.10 : Capteurs résistifs à base d'oxyde métalliques pour la détection d'ammoniac.....	37

Index des références bibliographiques du chapitre I :

- [1] K.A. Ngo, Etude d'un système multicapteur pour la détection sélective des gaz, Université de droit, d'économie et des sciences - Aix-Marseille III (01/06/2006), Pr. Khalifa Aguir (Dir.).
- [2] WH Brattain, J Bardeen, Gas adsorption onto a semiconductor, Bell a Syst. Technol. J., 32 (1953), 1-12
- [3] G. Heiland, Zum Einfluss von Wasserstoff auf die elektrische Leitfähigkeit von ZnO-Kristallen, Z. Physik, Vol. 138, 1954, pp. 459–464.
- [4] T. Seiyama, A. Kato, K. Fjiishi, M. Nagatani, A new detector for gaseous components using semiconductive thin films, Anal. Chem. 34 (11) (1962) 1502 –1503.
- [5] N. Taguchi, Gas detecting device, U. S. Patent, (1971) N°. 3 631 436.
- [6] <http://www.figarosens.com>, <http://www.fisinc.co.jp>, <http://www.appliedsensors.com>, <http://www.citytech.com>, <http://www.microchem.com>.
- [7] Frédéric PARRET. Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un microcapteur à oxyde métallique nanoparticulaire. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT (23/01/2006), A.MARTINEZ, P.MENINI (Dir.).
- [8] P.G. Harrison, Compounds of tin: general trends, Chemistry of Tin, Springer Netherlands, 1998. pp. 10-61.
- [9] Z.W. Chen, Z. Jiao, M.H. Wu, C.H. Shek, C.M.L. Wu, J.K.L. Lai, Microstructural evolution of oxides and semiconductor thin films, Progress in Materials Science 56(7) (2011) 901-1029.
- [10] M. Kwoka, L. Ottaviano, M. Passacantando, S. Santucci, G. Czempik, J. Szuber, XPS study of the surface chemistry of L-CVD SnO₂ thin films after oxidation, Thin Solid Films 490(1) (2005) 36-42.
- [11] Stéphane ASTIE, Intégration d'un capteur de gaz à oxyde semi-conducteur sur silicium, thèse, LAAS, décembre 1998.
- [12] K.G. Godinho, A. Walsh, G.W. Watson, Energetic and electronic structure analysis of intrinsic defects in SnO₂, Journal of Physical Chemistry C 113(1) (2009) 439-448.
- [13] K.C. Mishra, K.H. Johnson, P.C. Schmidt, Electronic-structure of antimony-doped tin oxide, Physical Review B 51(20) (1995) 13972-13976.
- [14] N. Barsan, U. Weimar, Conduction model of metal oxide gas sensors, Journal of Electroceramics 7(3) (2001) 143-167.
- [15] P.S. Raghupathi, J. George, C.S. Menon, Effect of substrate temperature on the electrical and optical properties of reactively evaporated tin oxide thin films, Indian Journal of Pure & Applied Physics 43(8) (2005) 620-623.
- [16] Book Review: Chemistry of Tin, 2nd edition, P.J. Smith (ed). Blackie Academic & Professional, London, 1997. 578 pages. ISBN 0-7514-0385-7
- [17] S.C. Chang, Oxygen chemisorption on tin oxide: Correlation between electrical conductivity and EPR measurements, J. Vac. Sci. Technol., 17(1) (1980), 366.

- [18] D. Kohl, Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices, *Sensors and Actuators* 18(1) (1989) 71-113.
- [19] N.Yamazoe JF, M.Kishikawa and T.Seiyama: Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O and H₂. *Surface Science* 1979, 86:335-344. Journal Article.
- [20] F. Berger, Mécanismes réactionnels d'interaction du SO₂ et du DEMP en surface de détecteurs de gaz à base de dioxyde d'étain, Thèse, Université de Franche-Comté, N°447, (1995).
- [21] M. Law, H. Kind, B. Messer, F. Kim, P.D. Yang, Photochemical sensing of NO₂ with SnO₂ nanoribbon nanosensors at room temperature, *Angewandte Chemie-International Edition* 41(13) (2002) 2405-2408.
- [22] T. Becker, L. Tomasi, C. Bosch-von Braunmuhl, G. Muller, G. Fagli, E. Comini, Ozone detection using low-power-consumption metal-oxide gas sensors, *Sensors and Actuators a-Physical* 74(1-3) (1999) 229-232.
- [23] W.M. Qu, W. Wlodarski, A thin-film sensing element for ozone, humidity and temperature, *Sensors and Actuators B-Chemical* 64(1-3) (2000) 42-48.
- [24] L. Berry, J. Brunet, Oxygen influence on the interaction mechanisms of ozone on SnO₂ sensors, *Sensors and Actuators B-Chemical* 129(1) (2008) 450-458.
- [25] M. Gillet, K. Aguir, M. Bendahan, P. Mennini, Grain size effect in sputtered tungsten trioxide thin films on the sensitivity to ozone, *Thin Solid Films* 484(1-2) (2005) 358-363.
- [26] N. Yamazoe, New approaches for improving semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators B-Chemical* 5(1-4) (1991) 7-19.
- [27] Mounir Gaidi, Films minces de SnO₂ (dioxyde d'étain) dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG (13/09/1999), Chenevier Bernard (Dir.).
- [28] E.W Thornton, P.G Harrison, Tin oxide surfaces. Part 1. - Surface hydroxyl groups and the chemisorption of carbon dioxide and carbon monoxide on tin(IV) oxide, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 71 (1975), p. 461-472.
- [29] F. Reti, M. Fleischer, J. Gerblinger, U. Lampe, E.B. Váthegy, I.V. Perczel, H. Meixner, J. Gibier, Comparison of the water effect on the resistance of different semiconducting metal oxides, *Sensors and Actuators B: Chemical* 26 (1995) 103-107.
- [30] J. F. Boyle and K. A. Jones, The effects of CO, water vapor and surface temperature on the conductivity of SnO₂ gas sensor, *Journal of electronics Materials*, (1977), 6, pp. 717-733.
- [31] N. Barsan, R. Ionescu, The mechanism of the interaction between CO and an SnO₂ surface : the role of water vapour, *Sensors and Actuators B: Chemical* 12(1) (1993) 71-75.
- [32] D.S. Vlachos, P.D. Skafidas, J.N. Avaritsiotis, The effect of humidity on tin-oxide thick-film gas sensors in the presence of reducing and combustible gases, *Sensors and Actuators B-Chemical* 25(1-3) (1995) 491-494.
- [33] D.H. Kim, J.Y. Yoon, H.C. Park, K.H. Kim, CO₂-sensing characteristics of SnO₂ thick film by coating lanthanum oxide, *Sensors and Actuators B-Chemical* 62(1) (2000) 61-66.
- [34] G. Faglia, E. Comini, A. Cristalli, G. Sberveglieri, L. Dori, Very low power consumption micromachined CO sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical* 55(2-3) (1999) 140-146.

- [35] B. Ghaddab, F. Berger, J.B. Sanchez, P. Menini, C. Mavon, P. Yoboue, V. Potin, Benzene monitoring by micro-machined sensors with SnO₂ layer obtained by using micro-droplet deposition technique, *Sensors and Actuators B: Chemical* 152(1) 68-72.
- [36] C. Li, D.H. Zhang, B. Lei, S. Han, X.L. Liu, C.W. Zhou, Surface treatment and doping dependence of In₂O₃ nanowires as ammonia sensors, *Journal of Physical Chemistry B* 107(45) (2003) 12451-12455.
- [37] R.S. Niranjana, V.A. Chaudhary, I.S. Mulla, K. Vijayamohanan, A novel hydrogen sulfide room temperature sensor based on copper nanocluster functionalized tin oxide thin films, *Sensors and Actuators B-Chemical* 85(1-2) (2002) 26-32.
- [38] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, UV light activation of tin oxide thin films for NO₂ sensing at low temperatures, *Sensors and Actuators B-Chemical* 78(1-3) (2001) 73-77.
- [39] K. Anothainart, A. Burgmair, A. Karthigeyan, M. Zimmer, I. Eisele, Light enhanced NO₂ gas sensing with tin oxide at room temperature: conductance and work function measurements, *Sensors and Actuators B-Chemical* 93(1-3) (2003) 580-584.
- [40] B.Y. Wei, M.C. Hsu, P.G. Su, H.M. Lin, R.J. Wu, H.J. Lai, A novel SnO₂ gas sensor doped with carbon nanotubes operating at room temperature, *Sensors and Actuators B-Chemical* 101(1-2) (2004) 81-89.
- [41] A.V. Tadeev, G. Delabouglise, M. Labeau, Influence of Pd and Pt additives on the microstructural and electrical properties of SnO₂-based sensors, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* 57(1) (1998) 76-83.
- [42] M.S. Selim, Room temperature sensitivity of SnO₂-ZrO₂ sol-gel thin films, *Sens. Actuators, B, Chem.*, 84 (2000), pp. 76-80.
- [43] N.G. Patel, P.D. Patel, V.S. Vaishnav, Indium tin oxide (ITO) thin film gas sensor for detection of methanol at room temperature, *Sensors and Actuators B-Chemical* 96(1-2) (2003) 180-189.
- [44] A. Kolmakov, D.O. Klenov, Y. Lilach, S. Stemmer, M. Moskovits, Enhanced gas sensing by individual SnO₂ nanowires and nanobelts functionalized with Pd catalyst particles, *Nano Letters* 5(4) (2005) 667-673.
- [45] A. Kolmakov, Y.X. Zhang, G.S. Cheng, M. Moskovits, Detection of CO and O₂ using tin oxide nanowire sensors, *Advanced Materials* 15(12) (2003) 997-1000.
- [46] Y.J. Chen, X.Y. Xue, Y.G. Wang, T.H. Wang, Synthesis and ethanol sensing characteristics of single crystalline SnO₂ nanorods, *Applied Physics Letters* 87(23) (2005) 233503 (3pp).
- [47] H.Z. Wang, J.B. Liang, H. Fan, B.J. Xi, M.F. Zhang, S.L. Xiong, Y.C. Zhu, Y.T. Qian, Synthesis and gas sensitivities of SnO₂ nanorods and hollow microspheres, *Journal of Solid State Chemistry* 181(1) (2008) 122-129.
- [48] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z.W. Pan, Z.L. Wang, Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts, *Applied Physics Letters* 81(10) (2002) 1869-1871.
- [49] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, D. Calestani, L. Zanotti, M. Zha, Tin oxide nanobelts electrical and sensing properties, *Sensors and Actuators B-Chemical* 111 (2005) 2-6.
- [50] G.X. Wang, J.S. Park, M.S. Park, X.L. Gou, Synthesis and high gas sensitivity of tin oxide nanotubes, *Sensors and Actuators B-Chemical* 131(1) (2008) 313-317.

- [51] H.C. Wang, Y. Li, M.J. Yang, Fast response thin film SnO₂ gas sensors operating at room temperature, *Sensors and Actuators B-Chemical* 119(2) (2006) 380-383.
- [52] Y.L. Wang, X.C. Jiang, Y.N. Xia, A solution-phase, precursor route to polycrystalline SnO₂ nanowires that can be used for gas sensing under ambient conditions, *Journal of the American Chemical Society* 125(52) (2003) 16176-16177.
- [53] L.J. Xi, D. Qian, X.C. Tang, C.J. Chen, High surface area SnO₂ nanoparticles: Synthesis and gas sensing properties, *Materials Chemistry and Physics* 108(2-3) (2008) 232-236.
- [54] C. Nayral, E. Viala, V. Colliere, P. Fau, F. Senocq, A. Maisonnat, B. Chaudret, Synthesis and use of a novel SnO₂ nanomaterial for gas sensing, *Applied Surface Science* 164 (2000) 219-226.
- [55] R.L.V. Wal, G.M. Berger, M.J. Kulis, G.W. Hunter, J.C. Xu, L. Evans, Synthesis Methods, Microscopy Characterization and Device Integration of Nanoscale Metal Oxide Semiconductors for Gas Sensing, *Sensors* 9(10) (2009) 7866-7902.
- [56] Philippe Menini, Du capteur de gaz à oxydes métalliques vers les nez électroniques sans fil, thèse, Université Paul Sabatier - Toulouse III (25/11/2011), T.CAMPS (Pr.).
- [57] A. Kunimoto, N. Abe, H. Uchida, T. Katsube, Highly sensitive semiconductor NO_x gas sensor operating at room temperature, *Sensors and Actuators B-Chemical* 65(1-3) (2000) 122-124.
- [58] P. Camagni, G. Faglia, P. Galinetto, C. Perego, G. Samoggia, G. Sberveglieri, Photosensitivity activation of SnO₂ thin film gas sensors at room temperature, *Sensors and Actuators B-Chemical* 31(1-2) (1996) 99-103.
- [59] R. Srivastava, R. Dwivedi, S.K. Srivastava, Development of high sensitivity tin oxide based sensors for gas/odour detection at room temperature, *Sensors and Actuators B-Chemical* 50(3) (1998) 175-180.
- [60] S.M. Sedghi, Y. Mortazavi, A. Khodadadi, Low temperature CO and CH₄ dual selective gas sensor using SnO₂ quantum dots prepared by sonochemical method, *Sensors and Actuators B-Chemical* 145(1) (2010) 7-12.
- [61] S. Choudhury, C.A. Betty, K.G. Girija, S.K. Kulshreshtha, Room temperature gas sensitivity of ultrathin SnO₂ films prepared from Langmuir-Blodgett film precursors, *Applied Physics Letters* 89(7) (2006) 071914 (3pp).
- [62] G.S.T. Rao, D.T. Rao, Gas sensitivity of ZnO based thick film sensor to NH₃ at room temperature, *Sensors and Actuators B-Chemical* 55(2-3) (1999) 166-169.
- [63] S.W. Fan, A.K. Srivastava, V.P. Dravid, Nanopatterned polycrystalline ZnO for room temperature gas sensing, *Sensors and Actuators B-Chemical* 144(1) (2010) 159-163.
- [64] G.H. Lu, L.E. Ocola, J.H. Chen, Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors, *Nanotechnology* 20(44) (2009) 445502 (9pp).
- [65] L.B. Deng, X.H. Ding, D.W. Zeng, S.Q. Tian, H.Y. Li, C.S. Xie, Visible-light activate mesoporous WO₃ sensors with enhanced formaldehyde-sensing property at room temperature, *Sensors and Actuators B-Chemical* 163(1) (2012) 260-266.
- [66] W.Y. Zhang, H. Uchida, T. Katsube, T. Nakatsubo, Y. Nishioka, A novel semiconductor NO gas sensor operating at room temperature, *Sensors and Actuators B-Chemical* 49(1-2) (1998) 58-62.

- [67] T. Siciliano, M. Di Giulio, M. Tepore, E. Filippo, G. Micocci, A. Tepore, Room temperature NO₂ sensing properties of reactively sputtered TeO₂ thin films, *Sensors and Actuators B-Chemical* 137(2) (2009) 644-648.
- [68] H.U. Lee, K. Ahn, S.J. Lee, J.P. Kim, H.G. Kim, S.Y. Jeong, C.R. Cho, ZnO nanobarbed fibers: Fabrication, sensing NO₂ gas, and their sensing mechanism, *Applied Physics Letters* 98(19) (2011) p 193114.
- [69] I.C. Chen, S.S. Lin, T.J. Lin, C.L. Hsu, T.J. Hsueh, T.Y. Shieh, The assessment for sensitivity of a NO₂ gas sensor with ZnGa₂O₄/ZnO core-shell nanowires-a novel approach, *Sensors* 10(4) (2010) 3057-3072.
- [70] S.W. Lin, D.R. Li, J. Wu, X.G. Li, S.A. Akbar, A selective room temperature formaldehyde gas sensor using TiO₂ nanotube arrays, *Sensors and Actuators B-Chemical* 156(2) (2011) 505-509.
- [71] Y.S. Kim, Thermal treatment effects on the material and gas-sensing properties of room-temperature tungsten oxide nanorod sensors, *Sensors and Actuators B-Chemical* 137(1) (2009) 297-304.
- [72] A. Chaparadza, S.B. Rananavare, Room temperature Cl₂ sensing using thick nanoporous films of Sb-doped SnO₂, *Nanotechnology* 19(24) (2008) 245501(8pp).
- [73] A. Yang, X.M. Tao, R.X. Wang, S.C. Lee, C. Surya, Room temperature gas sensing properties of SnO₂/multiwall-carbon-nanotube composite nanofibers, *Applied Physics Letters* 91(13) (2007).
- [74] A.V. Marikutsa, M.N. Rumyantseva, L.V. Yashina, A.M. Gaskov, Role of surface hydroxyl groups in promoting room temperature CO sensing by Pd-modified nanocrystalline SnO₂, *Journal of Solid State Chemistry* 183(10) (2010) 2389-2399.
- [75] N.S. Ramgir, I.S. Mulla, K.P. Vijayamohanan, A room temperature nitric oxide sensor actualized from Ru-doped SnO₂ nanowires, *Sensors and Actuators B-Chemical* 107(2) (2005) 708-715.
- [76] N. Van Hieu, L.T.B. Thuy, N.D. Chien, Highly sensitive thin film NH₃ gas sensor operating at room temperature based on SnO₂/MWCNTs composite, *Sensors and Actuators B-Chemical* 129(2) (2008) 888-895.
- [77] J.M. Tulliani, A. Cavalieri, S. Musso, E. Sardella, F. Geobaldo, Room temperature ammonia sensors based on zinc oxide and functionalized graphite and multi-walled carbon nanotubes, *Sensors and Actuators B-Chemical* 152(2) (2011) 144-154.
- [78] P.G. Su, T.T. Pan, Fabrication of a room-temperature NO₂ gas sensor based on WO₃ films and WO₃/MWCNT nanocomposite films by combining polyol process with metal organic decomposition method, *Materials Chemistry and Physics* 125(3) (2011) 351-357.
- [79] S.J. Jung, H. Yanagida, The characterization of a CuO/ZnO heterocontact-type gas sensor having selectivity for CO gas, *Sensors and Actuators B-Chemical* 37(1-2) (1996) 55-60.
- [80] S.T. Jun, G.M. Choi, CO gas-sensing properties of ZnO/CuO contact *Sensors and Actuators B-Chemical* 17(3) (1994) 175-178.
- [81] E. Traversa, M. Miyayama, H. Yanagida, Gas sensitivity of ZnO/La₂CuO₄ heterocontact, *Sens. Actuators B*, 17 (1994), pp. 257-261.
- [82] R. Mochinaga, T. Yamasaki, T. Arakawa, The gas-sensing of SmCoO_x/MO_x (M = Fe, Zn, In, Sn) having a heterojunction, *Sensors and Actuators B-Chemical* 52(1-2) (1998) 96-99.

- [83] L.A. Patil, D.R. Patil, Heterocontact type CuO-modified SnO₂ sensor for the detection of a ppm level H₂S gas at room temperature, *Sensors and Actuators B-Chemical* 120(1) (2006) 316-323.
- [84] D.R. Patil, L.A. Patil, Room temperature chlorine gas sensing using surface modified ZnO thick film resistors, *Sensors and Actuators B-Chemical* 123(1) (2007) 546-553.
- [85] G.H. Jain, L.A. Patil, CuO-doped BSST thick film resistors for ppb level H₂S gas sensing at room temperature, *Sensors and Actuators B-Chemical* 123(1) (2007) 246-253.
- [86] H. Mbarek, M. Saadoun, B. Bessais, Screen-Printed Tin-Doped Indium Oxide Films for Low Temperature and Fast Response Methanol Gas Sensing, *Sensor Letters* 6(4) (2008) 507-510.
- [87] H. Mbarek, M. Saadoun, B. Bessais, Screen-printed Tin-doped indium oxide (ITO) films for NH₃ gas sensing, *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* 26(2-3) (2006) 500-504.
- [88] G.J. Fang, Z.L. Liu, C.Q. Liu, K.L. Yao, Room temperature H₂S sensing properties and mechanism of CeO₂-SnO₂ sol-gel thin films, *Sensors and Actuators B-Chemical* 66(1-3) (2000) 46-48.
- [89] G.Y. Lu, J. Xu, J.B. Sun, Y.S. Yu, Y.Q. Zhang, F.M. Liu, UV-enhanced room temperature NO₂ sensor using ZnO nanorods modified with SnO₂ nanoparticles, *Sensors and Actuators B-Chemical* 162(1) (2012) 82-88.
- [90] D.R. Patil, L.A. Patil, P.P. Patil, Cr₂O₃-activated ZnO thick film resistors for ammonia gas sensing operable at room temperature, *Sensors and Actuators B-Chemical* 126(2) (2007) 368-374.
- [91] Y.H. Gui, S.M. Li, J.P. Xu, C. Li, Study on TiO₂-doped ZnO thick film gas sensors enhanced by UV light at room temperature, *Microelectronics Journal* 39(9) (2008) 1120-1125.
- [92] H. Chen, Y. Liu, C.S. Xie, J. Wu, D.W. Zeng, Y.C. Liao, A comparative study on UV light activated porous TiO₂ and ZnO film sensors for gas sensing at room temperature, *Ceramics International* 38(1) (2012) 503-509.
- [93] H.X. Tang, M. Yan, H. Zhang, S.H. Li, X.F. Ma, M. Wang, D.R. Yang, A selective NH₃ gas sensor based on Fe₂O₃-ZnO nanocomposites at room temperature, *Sensors and Actuators B-Chemical* 114(2) (2006) 910-915.
- [94] J. Herran, O. Fernandez-Gonzalez, I. Castro-Hurtado, T. Romero, G.G. Mandayo, E. Castano, Photoactivated solid-state gas sensor for carbon dioxide detection at room temperature, *Sensors and Actuators B-Chemical* 149(2) (2010) 368-372.
- [95] K. Arshak, I. Gaidan, NiO/Fe₂O₃ polymer thick films as room temperature gas sensors, *Thin Solid Films* 495(1-2) (2006) 286-291.
- [96] Md Yasin Faizah, Room Temperature Multi Gas Detection Using Carbon Nanotube, *European Journal of Scientific Research* ISSN 1450-216X Vol.35 No.1 (2009), pp 142-149.
- [97] R.K. Roy, M.P. Chowdhury, A.K. Pal, Room temperature sensor based on carbon nanotubes and nanofibres for methane detection, *Vacuum* 77(3) (2005) 223-229.
- [98] F. Villalpando-Paez, A.H. Romero, E. Munoz-Sandoval, L.M. Martinez, H. Terrones, M. Terrones, Fabrication of vapor and gas sensors using films of aligned CN_x nanotubes, *Chemical Physics Letters* 386(1-3) (2004) 137-143.
- [99] M. Arab, F. Berger, F. Picaud, C. Ramseyer, J. Glory, M. Mayne-L'Hermite, Direct growth of the multi-walled carbon nanotubes as a tool to detect ammonia at room temperature, *Chemical Physics Letters* 433(1-3) (2006) 175-181.

- [100] Y.T. Jang, S.I. Moon, J.H. Ahn, Y.H. Lee, B.K. Ju, A simple approach in fabricating chemical sensor using laterally grown multi-walled carbon nanotubes, *Sensors and Actuators B-Chemical* 99(1) (2004) 118-122.
- [101] Y. Battie, O. Ducloux, P. Thobois, N. Dorval, J.S. Lauret, B. Attal-Tretout, A. Loiseau, Gas sensors based on thick films of semi-conducting single walled carbon nanotubes, *Carbon* 49(11) (2011) 3544-3552.
- [102] Y. Park, K.Y. Dong, J. Lee, J. Choi, G.N. Bae, B.K. Ju, Development of an ozone gas sensor using single-walled carbon nanotubes, *Sensors and Actuators B-Chemical* 140(2) (2009) 407-411.
- [103] T. Ueda, K. Takahashi, F. Mitsugi, T. Ikegami, Preparation of single-walled carbon nanotube/TiO₂ hybrid atmospheric gas sensor operated at ambient temperature, *Diamond and Related Materials* 18(2-3) (2009) 493-496.
- [104] C. Bittencourt, A. Felten, E.H. Espinosa, R. Ionescu, E. Llobet, X. Corteig, J.J. Pireaux, WO₃ films modified with functionalised multi-wall carbon nanotubes : Morphological, compositional and gas response studies, *Sensors and Actuators B-Chemical* 115(1) (2006) 33-41.
- [105] J. Suehiro, S.I. Hidaka, S. Yamane, K. Imasaka, Fabrication of interfaces between carbon nanotubes and catalytic palladium using dielectrophoresis and its application to hydrogen gas sensor, *Sensors and Actuators B-Chemical* 127(2) (2007) 505-511.
- [106] Y.J. Lu, J. Li, J. Han, H.T. Ng, C. Binder, C. Partridge, M. Meyyappan, Room temperature methane detection using palladium loaded single-walled carbon nanotube sensors, *Chemical Physics Letters* 391(4-6) (2004) 344-348.
- [107] N.D. Hoa, N. Van Quy, Y.S. Cho, D. Kim, Nanocomposite of SWNTs and SnO₂ fabricated by soldering process for ammonia gas sensor application, *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science* 204(6) (2007) 1820-1824.
- [108] N.D. Hoa, N.V. Quy, D. Kim, Nanowire structured SnO_x-SWNT composites: High performance sensor for NO_x detection, *Sensors and Actuators B-Chemical* 142(1) (2009) 253-259.
- [109] J.K. Abraham, B. Philip, A. Witchurch, V.K. Varadan, C.C. Reddy, A compact wireless gas sensor using a carbon nanotube/PMMA thin film chemiresistor, *Smart Materials & Structures* 13(5) (2004) 1045-1049.
- [110] B. Zhang, R.W. Fu, M.Q. Zhang, X.M. Dong, P.L. Lan, J.S. Qiu, Preparation and characterization of gas-sensitive composites from multi-walled carbon nanotubes/polystyrene, *Sensors and Actuators B-Chemical* 109(2) (2005) 323-328.
- [111] Keat Ghee Ong, Kefeng Zeng, Craig A. Grimes, Three-terminal CNTs gas sensor for N₂ detection. *IEEE Sensors Journal* 2 (2002) 2.
- [112] L. Niu, Y.L. Luo, Z.Q. Li, A highly selective chemical gas sensor based on functionalization of multi-walled carbon nanotubes with poly(ethylene glycol), *Sensors and Actuators B-Chemical* 126(2) (2007) 361-367.
- [113] Y.X. Liang, Y.J. Chen, T.H. Wang, Low-resistance gas sensors fabricated from multiwalled carbon nanotubes coated with a thin tin oxide layer, *Applied Physics Letters* 85(4) (2004) 666-668.
- [114] L. Liao, M.B. Zheng, Z. Zhang, B. Yan, X.F. Chang, G.B. Ji, Z.X. Shen, T. Wu, J.M. Cao, J.X. Zhang, H. Gong, J.A. Cao, T. Yu, The characterization and application of p-type semiconducting mesoporous carbon nanofibers, *Carbon* 47(7) (2009) 1841-1845.

- [115] T. Ueda, S. Katsuki, K. Takahashi, H.A. Narges, T. Ikegami, F. Mitsugi, Fabrication and characterization of carbon nanotube based high sensitive gas sensors operable at room temperature, *Diamond and Related Materials* 17(7-10) (2008) 1586-1589.
- [116] D. Zilli, P.R. Bonelli, A.L. Cukierman, Room temperature hydrogen gas sensor nanocomposite based on Pd-decorated multi-walled carbon nanotubes thin films, *Sensors and Actuators B-Chemical* 157(1) (2011) 169-176.
- [117] G. Bidan, Electroconducting conjugated polymers - new sensitive matrices to build up chemical or electrochemical sensors - a review, *Sensors and Actuators B-Chemical* 6(1-3) (1992) 45-56.
- [118] B. Costello, P. Evans, N. Guernion, N.M. Ratcliffe, P.S. Sivanand, G.C. Teare, The synthesis of a number of 3-alkyl and 3-carboxy substituted pyrroles; their chemical polymerisation onto poly(vinylidene fluoride) membranes, and their use as gas sensitive resistors, *Synthetic Metals* 114(2) (2000) 181-188.
- [119] A. Riul, A.M.G. Soto, S.V. Mello, S. Bone, D.M. Taylor, L.H.C. Mattoso, An electronic tongue using polypyrrole and polyaniline, *Synthetic Metals* 132(2) (2003) 109-116.
- [120] V. Saxena, S. Choudhury, S.C. Gadkari, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi, Room temperature operated ammonia gas sensor using polycarbazole Langmuir-Blodgett film, *Sensors and Actuators B-Chemical* 107(1) (2005) 277-282.
- [121] C. Van Tuan, M.A. Tuan, N. Van Hieu, T. Trung, Electrochemical synthesis of polyaniline nanowires on Pt interdigitated microelectrode for room temperature NH_3 gas sensor application, *Current Applied Physics* 12(4) (2012) 1011-1016.
- [122] D.S. Dhawale, R.R. Salunkhe, U.M. Patil, K.V. Gurav, A.M. More, C.D. Lokhande, Room temperature liquefied petroleum gas (LPG) sensor based on p-polyaniline/n-TiO₂ heterojunction, *Sensors and Actuators B-Chemical* 134(2) (2008) 988-992.
- [123] D.S. Dhawale, D.P. Dubal, A.M. More, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, Room temperature liquefied petroleum gas (LPG) sensor, *Sensors and Actuators B-Chemical* 147(2) (2010) 488-494.
- [124] N. Van Hieu, N.Q. Dung, P.D. Tam, T. Trung, N.D. Chien, Thin film polypyrrole/SWCNTs nanocomposites-based NH_3 sensor operated at room temperature, *Sensors and Actuators B-Chemical* 140(2) (2009) 500-507.
- [125] S.S. Joshi, C.D. Lokhande, S.H. Han, A room temperature liquefied petroleum gas sensor based on all-electrodeposited n-CdSe/p-polyaniline junction, *Sensors and Actuators B-Chemical* 123(1) (2007) 240-245.
- [126] S. De Vito, A. Castaldo, F. Loffredo, E. Massera, T. Polichetti, L. Nasti, P. Vacca, L. Quercia, G. Di Francia, Gas concentration estimation in ternary mixtures with room temperature operating sensor array using tapped delay architectures, *Sensors and Actuators B-Chemical* 124(2) (2007) 309-316.
- [127] T.V. Belysheva, G.N. Gerasimov, V.F. Gromov, L.I. Trakhtenberg, The sensor properties of Fe_2O_3 center dot In_2O_3 films : The detection of low ozone concentrations in air, *Russian Journal of Physical Chemistry A* 82(10) (2008) 1721-1725.
- [128] S.R. Kim, H.K. Hong, C.H. Kwon, D.H. Yun, K. Lee, Y.K. Sung, Ozone sensing properties of In_2O_3 -based semiconductor thick films, *Sensors and Actuators B-Chemical* 66(1-3) (2000) 59-62.

- [129] T. Sahm, A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar, Properties of indium oxide semiconducting sensors deposited by different techniques, *Particulate Science and Technology* 24(4) (2006) 441-452.
- [130] D. Sauter, U. Weimar, G. Noetzel, J. Mitrovics, W. Gopel, Development of Modular Ozone Sensor system for application in practical use, *Sensors and Actuators B-Chemical* 69(1-2) (2000) 1-9.
- [131] G. Korotcenkov, A. Cerneavski, V. Brinzari, A. Vasiliev, M. Ivanov, A. Cornet, J. Morante, A. Cabot, J. Arbiol, In_2O_3 films deposited by spray pyrolysis as a material for ozone gas sensors, *Sensors and Actuators B-Chemical* 99(2-3) (2004) 297-303.
- [132] T. Takada, K. Suzuki, M. Nakane, Highly sensitive ozone sensor, *Sensors and Actuators B-Chemical* 13(1-3) (1993) 404-407.
- [133] G. Faglia, B. Allieri, E. Comini, L.E. Depero, L. Sangaletti, G. Sberveglieri, Electrical and structural properties of RGTO- In_2O_3 sensors for ozone detection, *Sensors and Actuators B-Chemical* 57(1-3) (1999) 188-191.
- [134] C. Baratto, M. Ferroni, G. Faglia, G. Sberveglieri, Iron-doped indium oxide by modified RGTO deposition for ozone sensing, *Sensors and Actuators B-Chemical* 118(1-2) (2006) 221-225.
- [135] M. Epifani, E. Comini, J. Arbiol, R. Diaz, N. Sergeant, T. Pagnier, P. Siciliano, G. Faglia, J.R. Morante, Chemical synthesis of In_2O_3 nanocrystals and their application in highly performing ozone-sensing devices, *Sensors and Actuators B-Chemical* 130(1) (2008) 483-487.
- [136] M. Epifani, E. Comini, J. Arbiol, E. Pellicer, P. Siciliano, G. Faglia, J.R. Morante, Nanocrystals as very active interfaces: Ultrasensitive room-temperature ozone sensors with In_2O_3 nanocrystals prepared by a low-temperature sol-gel process in a coordinating environment, *Journal of Physical Chemistry C* 111(37) (2007) 13967-13971.
- [137] S.R. Aliwell, J.F. Halsall, K.F.E. Pratt, J. O'Sullivan, R.L. Jones, R.A. Cox, S.R. Utembe, G.M. Hansford, D.E. Williams, Ozone sensors based on WO_3 : a model for sensor drift and a measurement correction method, *Measurement Science & Technology* 12(6) (2001) 684-690.
- [138] D.E. Williams, S.R. Aliwell, K.F.E. Pratt, D.J. Caruana, R.L. Jones, R.A. Cox, G.M. Hansford, J. Halsall, Modelling the response of a tungsten oxide semiconductor as a gas sensor for the measurement of ozone, *Measurement Science & Technology* 13(6) (2002) 923-931.
- [139] R.J. Wu, C.Y. Chen, M.H. Chen, Y.L. Sun, Photoreduction measurement of ozone using $\text{Pt/TiO}_2\text{-SnO}_2$ material at room temperature, *Sensors and Actuators B-Chemical* 123(2) (2007) 1077-1082.
- [140] F.S.S. Chien, C.R. Wang, Y.L. Chan, H.L. Lin, M.H. Chen, R.J. Wu, Fast-response ozone sensor with ZnO nanorods grown by chemical vapor deposition, *Sensors and Actuators B-Chemical* 144(1) (2010) 120-125.
- [141] X.G. Zheng, K. Taniguchi, A. Takahashi, Y. Liu, C.N. Xu, Room temperature sensing of ozone by transparent p-type semiconductor CuAlO_2 , *Applied Physics Letters* 85(10) (2004) 1728-1729.
- [142] S. Zhou, X.D. Fang, Z.H. Deng, D. Li, W.W. Dong, R.H. Tao, G. Meng, T. Wang, Room temperature ozone sensing properties of p-type CuCrO_2 nanocrystals, *Sensors and Actuators B-Chemical* 143(1) (2009) 119-123.
- [143] Y. Itagaki, M. Mori, Y. Hosoya, H. Aono, Y. Sadaoka, O_3 and NO_2 sensing properties of $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskite oxides, *Sensors and Actuators B-Chemical* 122(1) (2007) 315-320.

- [144] N. Katsarakis, M. Bender, V. Cimalla, E. Gagaoudakis, G. Kiriakidis, Ozone sensing properties of DC-sputtered, c-axis oriented ZnO films at room temperature, *Sensors and Actuators B-Chemical* 96(1-2) (2003) 76-81.
- [145] A. Schutze, N. Pieper, J. Zacheja, Quantitative ozone measurement using a phthalocyanine thin-film sensor and dynamic signal evaluation, *Sensors and Actuators B-Chemical* 23(2-3) (1995) 215-217.
- [146] A. de Haan, M. Debligny, A. Decroly, Influence of atmospheric pollutants on the conductance of phthalocyanine films, *Sensors and Actuators B-Chemical* 57(1-3) (1999) 69-74.
- [147] G. Jin, J. Norrish, C. Too, G. Wallace, Polypyrrole filament sensors for gases and vapours, *Current Applied Physics* 4(2-4) (2004) 366-369.
- [148] J. Brunet, A. Pauly, L. Mazet, J.P. Germain, M. Bouvet, B. Malezieux, Improvement in real time detection and selectivity of phthalocyanine gas sensors dedicated to oxidizing pollutants evaluation, *Thin Solid Films* 490(1) (2005) 28-35.
- [149] R. Frycek, F. Vysloulzil, V. Myslik, M. Vrnata, D. Kopecky, O. Ekrt, P. Fitl, M. Jelinek, T. Kocourek, R. Sipula, Deposition of organic metalocomplexes for sensor applications by MAPLE, *Sensors and Actuators B-Chemical* 125(1) (2007) 189-194.
- [150] J. Janata, M. Josowicz, Conducting polymers in electronic chemical sensors, *Nature Materials* 2(1) (2003) 19-24.
- [151] J. Heeg, C. Kramer, M. Wolter, S. Michaelis, W. Plieth, W.J. Fischer, Polythiophene - O₃ surface reactions studied by XPS, *Applied Surface Science* 180(1-2) (2001) 36-41.
- [152] W. Wongwiriyan, S. Honda, H. Konishi, T. Mizuta, T. Ikuno, T. Ohmori, T. Ito, R. Shimazaki, T. Maekawa, K. Suzuki, H. Ishikawa, K. Oura, M. Katayama, Ultrasensitive ozone detection using single-walled carbon nanotube networks, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1- Regular Papers Brief Communications & Review Papers* 45(4B) (2006) 3669-3671.
- [153] S. Picozzi, S. Santucci, L. Lozzi, C. Cantalini, C. Baratto, G. Sberveglieri, I. Armentano, J.M. Kenny, L. Valentini, B. Delley, Ozone adsorption on carbon nanotubes: Ab initio calculations and experiments, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 22(4) (2004) 1466-1470.
- [154] W. Belkacem, A. Labidi, J. Guerin, N. Mliki, K. Aguir, Cobalt nanograins effect on the ozone detection by WO₃ sensors, *Sensors and Actuators B-Chemical* 132(1) (2008) 196-201.
- [155] R. Boulmani, M. Bendahan, C. Lambert-Mauriat, M. Gillet, K. Aguir, Correlation between rf-sputtering parameters and WO₃ sensor response towards ozone, *Sensors and Actuators B-Chemical* 125(2) (2007) 622-627.
- [156] A. Labidi, M. Gaidi, J. Guerin, A. Bejaoui, M. Maaref, K. Aguir, Alternating current investigation and modeling of the temperature and ozone effects on the grains and the grain boundary contributions to the WO₃ sensor responses, *Thin Solid Films* 518(1) (2009) 355-361.
- [157] A. Labidi, C. Jacolin, M. Bendahan, A. Abdelghani, J. Guerin, K. Aguir, M. Maaref, Impedance spectroscopy on WO₃ gas sensor, *Sensors and Actuators B-Chemical* 106(2) (2005) 713-718.
- [158] W. Hellmich, C. Boschvonbraunmuhl, G. Muller, G. Sberveglieri, M. Berti, C. Perego, The kinetics of formation of gas-sensitive RGTO-SnO₂ films, *Thin Solid Films* 263(2) (1995) 231-237.

- [159] T.K.H. Starke, G.S.V. Coles, H. Ferkel, High sensitivity NO₂ sensors for environmental monitoring produced using laser ablated nanocrystalline metal oxides, *Sensors and Actuators B-Chemical* 85(3) (2002) 239-245.
- [160] G. Korotcenkov, I. Blinov, M. Ivanov, J.R. Stetter, Ozone sensors on the base of SnO₂ films deposited by spray pyrolysis, *Sensors and Actuators B-Chemical* 120(2) (2007) 679-686.
- [161] G. Korotcenkov, I. Blinov, V. Brinzari, J.R. Stetter, Effect of air humidity on gas response of SnO₂ thin film ozone sensors, *Sensors and Actuators B-Chemical* 122(2) (2007) 519-526.
- [162] G. Korotcenkov, B.K. Cho, Thin film SnO₂-based gas sensors : Film thickness influence, *Sensors and Actuators B-Chemical* 142(1) (2009) 321-330.
- [163] G. Korotcenkov, V. Macsanov, V. Tolstoy, V. Brinzari, J. Schwank, G. Faglia, Structural and gas response characterization of nano-size SnO₂ films deposited by SILD method, *Sensors and Actuators B-Chemical* 96(3) (2003) 602-609.
- [164] G. Korotcenkov, B.K. Cho, L. Gulina, V. Tolstoy, Ozone sensors based on SnO₂ films modified by SnO₂-Au nanocomposites synthesized by the SILD method, *Sensors and Actuators B-Chemical* 138(2) (2009) 512-517.
- [165] T.K.H. Starke, G.S.V. Coles, High Sensitivity Ozone Sensors for Environmental Monitoring Produced Using Laser Ablated Nanocrystalline Metal Oxides, *Ieee Sensors Journal* 2(1) (2002) 14-19.
- [166] G. Korotcenkov, V. Brinzari, A. Cerneavski, M. Ivanov, V. Golovanov, A. Cornet, J. Morante, A. Cabot, J. Arbiol, The influence of film structure on In₂O₃ gas response, *Thin Solid Films* 460(1-2) (2004) 315-323.
- [167] G. Korotcenkov, V. Brinzari, J.R. Stetter, I. Blinov, V. Blaja, The nature of processes controlling the kinetics of indium oxide-based thin film gas sensor response, *Sensors and Actuators B-Chemical* 128(1) (2007) 51-63.
- [168] G. Korotcenkov, M. Ivanov, I. Blinov, J.R. Stetter, Kinetics of indium oxide-based thin film gas sensor response: The role of "redox" and adsorption/desorption processes in gas sensing effects, *Thin Solid Films* 515(7-8) (2007) 3987-3996.
- [169] M. Epifani, S. Capone, R. Rella, P. Siciliano, L. Vasanelli, G. Faglia, P. Nelli, G. Sberveglieri, In₂O₃ thin films obtained through a chemical complexation based sol-gel process and their application as gas sensor devices, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 26(1-3) (2003) 741-744.
- [170] A. Oprea, A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar, Transport and gas sensing properties of In₂O₃ nanocrystalline thick films: A Hall effect based approach, *Sensors and Actuators B-Chemical* 139(2) (2009) 322-328.
- [171] T. Wagner, J. Hennemann, C.D. Kohl, M. Tiemann, Photocatalytic ozone sensor based on mesoporous indium oxide: Influence of the relative humidity on the sensing performance, *Thin Solid Films* 520(3) (2011) 918-921.
- [172] R. Dolbec, M.A. El Khakani, A.M. Serventi, R.G. Saint-Jacques, Influence of the nanostructural characteristics on the gas sensing properties of pulsed laser deposited tin oxide thin films, *Sensors and Actuators B-Chemical* 93(1-3) (2003) 566-571.
- [173] C. Bittencourt, R. Landers, E. Llobet, G. Molas, X. Correig, M.A.P. Silva, J.E. Sueiras, J. Calderer, Effects of oxygen partial pressure and annealing temperature on the formation of sputtered tungsten oxide films, *Journal of the Electrochemical Society* 149(3) (2002) H81-H86.

- [174] B. Adamowicz, W. Izydorezyk, J. Izydorezyk, A. Klimasek, W. Jakubik, J. Zywicki, Response to oxygen and chemical properties of SnO₂ thin-film gas sensors, *Vacuum* 82(10) (2008) 966-970.
- [175] G. Korotcenkov, B.K. Cho, Instability of metal oxide-based conductometric gas sensors and approaches to stability improvement (short survey), *Sensors and Actuators B-Chemical* 156(2) (2011) 527-538.
- [176] A. Dieguez, A. Romano-Rodriguez, J.L. Alay, J.R. Morante, N. Barsan, J. Kappler, U. Weimar, W. Gopel, Parameter optimisation in SnO₂ gas sensors for NO₂ detection with low cross-sensitivity to CO : sol-gel preparation, film preparation, powder calcination, doping and grinding, *Sensors and Actuators B-Chemical* 65(1-3) (2000) 166-168.
- [177] G. Korotcenkov, Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* 139(1) (2007) 1-23.
- [178] E. Leblanc, L. Perier-Camby, G. Thomas, R. Gibert, M. Primet, P. Gelin, NO_x adsorption onto dehydroxylated or hydroxylated tin dioxide surface. Application to SnO₂-based sensors, *Sensors and Actuators B-Chemical* 62(1) (2000) 67-72.
- [179] V. Brinzari, G. Korotcenkov, V. Golovanov, Factors influencing the gas sensing characteristics of tin dioxide films deposited by spray pyrolysis: understanding and possibilities of control, *Thin Solid Films* 391(2) (2001) 167-175.
- [180] M. Egashira, M. Nakashima, S. Kawasumi, Temperature programmed desorption study of water adsorbed on metal oxides. Part 2. Tin oxide surface, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 4125-4130.
- [181] D.E. Williams, K.F.E. Pratt, Classification of reactive sites on the surface of polycrystalline tin dioxide, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* 94(23) (1998) 3493-3500.
- [182] S.C. Chang, Oxygen chemisorption on tin oxide : correlation between electrical conductivity and EPR measurements, *J. Vac. Sci. Technol.* 17 (1980) 366-369.
- [183] J.F. McAleer, P.T. Moseley, J.O.W. Norris, D.E. Williams, Tin dioxide gas sensors .1. Aspects of the surface-chemistry revealed by electrical conductance variations, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* 83 (1987) 1323-1346.
- [184] A. Gurlo, N. Barsan, M. Ivanovskaya, U. Weimar, W. Gopel, In₂O₃ and MoO₃-In₂O₃ thin film semiconductor sensors: interaction with NO₂ and O₃, *Sensors and Actuators B-Chemical* 47(1-3) (1998) 92-99.
- [185] A. Naydenov, R. Stoyanova, D. Mehandjiev, Ozone decomposition and co oxidation on CeO₂, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* 98(1) (1995) 9-14.
- [186] A. Mills, S.K. Lee, A. Lepre, Photodecomposition of ozone sensitised by a film of titanium dioxide on glass, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* 155(1-3) (2003) 199-205.
- [187] N. Barsan, M. Schweizer-Berberich, W. Gopel, Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO₂ gas sensors: a status report, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 365(4) (1999) 287-304.
- [188] S.C. Chang, Sensing mechanisms of thin film tin oxide, in: T. Seiyama, K. Fueki, J. Shiokawa, S. Suzuki (Eds.), *Proceedings of the Analytical Chemistry Symposium Series*, vol. 17, Chemical Sensors, Kodansh Ltd.-Elsevier, 1983, pp. 78-83.
- [189] <http://www.emissions-poitou-charentes.org/polluants.htm>

- [190] X.W. Xu, J. Wang, Y.C. Long, Zeolite-based materials for gas sensors, *Sensors* 6(12) (2006) 1751-1764.
- [191] D. Biskupski, B. Herbig, G. Schottner, R. Moos, Nanosized titania derived from a novel sol-gel process for ammonia gas sensor applications, *Sensors and Actuators B-Chemical* 153(2) (2011) 329-334.
- [192] Y.D. Wang, X.H. Wu, Q. Su, Y.F. Li, Z.L. Zhou, Ammonia-sensing characteristics of Pt and SiO₂ doped SnO₂ materials, *Solid-State Electronics* 45(2) (2001) 347-350.
- [193] Marciano Sánchez and Marina Rincón, Ammonia Sensors Based on Composites of Carbon Nanotubes and Titanium Dioxide. *Carbon Nanotubes - Growth and Applications*, ISBN: 978-953-307-566-2.
- [194] Y.S. Kim, S.C. Ha, K. Kim, H. Yang, S.Y. Choi, Y.T. Kim, J.T. Park, C.H. Lee, J. Choi, J. Paek, K. Lee, Room-temperature semiconductor gas sensor based on nonstoichiometric tungsten oxide nanorod film, *Applied Physics Letters* 86(21) (2005) p213105.
- [195] K.K. Khun, A. Mahajan, R.K. Bedi, SnO₂ thick films for room temperature gas sensing applications, *Journal of Applied Physics* 106(12) (2009) p 124509.
- [196] A. Ghosh, Y. G. Gudage, R. Sharma, R. S. Mane and S.H. Han, Room temperature ammonium gas sensing behavior of upright-standing ZnO nano-sheets, *Sensors & Transducers Journal* 98, 11 (2008) 1-5.
- [197] Z.F. Liu, T. Yamazaki, Y. Shen, T. Kikuta, N. Nakatani, T. Kawabata, Room temperature gas sensing of p-type TeO₂ nanowires, *Applied Physics Letters* 90(17) (2007) p173119.
- [198] C.A. Betty, S. Choudhury, K.G. Giriya, Discerning specific gas sensing at room temperature by ultrathin SnO₂ films using impedance approach, *Sensors and Actuators B-Chemical* 173 (2012) 781-788.
- [199] A. Forleo, L. Francioso, S. Capone, F. Casino, P. Siciliano, O.K. Tan, H. Hui, Wafer-Level Fabrication and Gas Sensing Properties of miniaturized gas sensors based on Inductively Coupled Plasma Deposited Tin Oxide Nanorods, *Procedia Chemistry*, Volume 1, Issue 1, September 2009, Pages 196–199
- [200] A. Forleo, L. Francioso, S. Capone, F. Casino, P. Siciliano, O.K. Tan, H. Hui, Fabrication at wafer level of miniaturized gas sensors based on SnO₂ nanorods deposited by PECVD and gas sensing characteristics, *Sensors and Actuators B-Chemical* 154(2) (2011) 283-287.
- [201] A. Teeramongkonrasmee, M. Sriyudthsak, Methanol and ammonia sensing characteristics of sol-gel derived thin film gas sensor, *Sensors and Actuators B-Chemical* 66(1-3) (2000) 256-259.
- [202] A.K. Prasad, D.J. Kubinski, P.I. Gouma, Comparison of sol-gel and ion beam deposited MoO₃ thin film gas sensors for selective ammonia detection, *Sensors and Actuators B-Chemical* 93(1-3) (2003) 25-30.
- [203] L. Li, H.Q. Yang, H. Zhao, J. Yu, J.H. Ma, L.J. An, X.W. Wang, Hydrothermal synthesis and gas sensing properties of single-crystalline ultralong ZnO nanowires, *Applied Physics a-Materials Science & Processing* 98(3) (2010) 635-641.
- [204] L.H. Nguyen, E. Ahn, H. Jung, H. Kim, D. Kim, Synthesis and Gas Sensing Properties of ZnO Nanostructures, *Journal of the Korean Physical Society* 57(6) (2010) 1784-1788.

- [205] N. Du, H. Zhang, B.D. Chen, X.Y. Ma, Z.H. Liu, J.B. Wu, D.R. Yang, Porous indium oxide nanotubes : Layer-by-layer assembly on carbon-nanotube templates and application for room-temperature NH_3 gas sensors, *Advanced Materials* 19(12) (2007) 1641-1645.
- [206] K.K. Makhija, A. Ray, R.M. Patel, U.B. Trivedi, H.N. Kapse, Indium oxide thin film based ammonia gas and ethanol vapour sensor, *Bulletin of Materials Science* 28(1) (2005) 9-17.
- [207] B.T. Marquis, J.F. Vetelino, A semiconducting metal oxide sensor array for the detection of NO_x and NH_3 , *Sensors and Actuators B-Chemical* 77(1-2) (2001) 100-110.
- [208] G. Sberveglieri, L. Depero, S. Groppelli, P. Nelli, WO_3 sputtered thin-films for nox monitoring, *Sensors and Actuators B-Chemical* 26(1-3) (1995) 89-92.
- [209] V.H. Nguyen, V.Q. Vu, D.H. Nguyen, D. Kim, Preparing large-scale WO_3 nanowire-like structure for high sensitivity NH_3 gas sensor through a simple route, *Current Applied Physics* 11(3) (2011) 657-661.
- [210] S. Sen, K.P. Muthe, N. Joshi, S.C. Gadkari, S.K. Gupta, Jagannath, M. Roy, S.K. Deshpande, J.V. Yakhmi, Room temperature operating ammonia sensor based on tellurium thin films, *Sensors and Actuators B-Chemical* 98(2-3) (2004) 154-159.
- [211] Yewale A. K., Raulkar K.B., Wadatar A. S., Lamdhade G. T., Application of metal oxide thick film as a NH_3 gas sensor, *Journal of Electron Devices*, Vol. 11, 2011, pp. 544-550.
- [212] G.H. Jain, L.A. Patil, P.P. Patil, U.P. Mulik, K.R. Patil, Studies on gas sensing performance of pure and modified barium strontium titanate thick film resistors, *Bulletin of Materials Science* 30(1) (2007) 9-17.
- [213] S.C. Roy, G.L. Sharma, M.C. Bhatnagar, S.B. Samanta, Novel ammonia-sensing phenomena in sol-gel derived $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ thin films, *Sensors and Actuators B-Chemical* 110(2) (2005) 299-303.
- [214] K. Shimizu, I. Chinzei, H. Nishiyama, S. Kakimoto, S. Sugaya, W. Matsutani, A. Satsuma, Doped-vanadium oxides as sensing materials for high temperature operative selective ammonia gas sensors, *Sensors and Actuators B-Chemical* 141(2) (2009) 410-416.
- [215] K.K. Khun, A. Mahajan, R.K. Bedi, Nanostructured Sb doped SnO_2 thick films for room temperature NH_3 sensing, *Chemical Physics Letters* 492(1-3) (2010) 119-122.
- [216] B. Ghaddab, J.B. Sanchez, C. Mavon, M. Paillet, R. Parret, A.A. Zahab, J.L. Bantignies, V. Flaud, E. Beche, F. Berger, Detection of O_3 and NH_3 using hybrid tin dioxide/carbon nanotubes sensors : Influence of materials and processing on sensor's sensitivity, *Sensors and Actuators B-Chemical* 170 (2012) 67-74.
- [217] N.G. Deshpande, Y.G. Gudage, R. Sharma, J.C. Vyas, J.B. Kim, Y.P. Lee, Studies on tin oxide-intercalated polyaniline nanocomposite for ammonia gas sensing applications, *Sensors and Actuators B-Chemical* 138(1) (2009) 76-84.
- [218] P.K. Clifford, D.T. Tuma, Characteristics of semiconductor gas sensors I. Steady state gas response, *Sens. Actuators*, 3 (1983), pp. 233-254.
- [219] L. A. Patil, L. S. Sonawane and D. G. Patil, Room temperature ammonia gas sensing using MnO_2 -modified ZnO thick film resistors, *J. of Modern Physics*, 2(10) (2011) 1215-1221
- [220] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press. Ithaca. New York (1960) p. 93.

CHAPITRE II

Synthèse et caractérisations des matériaux sensibles

Rappelons que notre travail consiste en la synthèse et la caractérisation de couches sensibles à base d'oxyde semi-conducteur (le dioxyde d'étain) possédant la particularité de fonctionner à température ambiante lors de la détection de composés cibles tels que l'ozone ou l'ammoniac. Comme précisé au chapitre 1, les couches sensibles à base de dioxyde d'étain ont fait l'objet de nombreuses recherches visant à améliorer leurs caractéristiques de fonctionnement. L'un des inconvénients des capteurs chimiques à base de SnO_2 porte sur la température de fonctionnement élevée de ces dispositifs, généralement supérieure à 350°C . En conséquence, de nombreuses études portent actuellement sur le développement de couches sensibles sous forme de nanostructures permettant une diminution sensible de la température de fonctionnement. Ce travail de thèse s'inscrivant dans cette dynamique, nous avons envisagé le développement d'une nouvelle méthode de synthèse du matériau sensible conduisant à la formation de couches de dioxyde d'étain aux dimensions nanométriques. Parmi les nombreuses techniques chimiques ou physiques pouvant être utilisées pour fabriquer les nanomatériaux de SnO_2 , nous avons opté pour le procédé sol-gel qui, avec des moyens expérimentaux simples de mise en œuvre, présente les avantages de pouvoir préparer en phase liquide des oxydes métalliques à propriétés contrôlées. Généralement, deux voies de synthèse sont généralement utilisées pour l'élaboration d'oxyde métallique par voie sol-gel : synthèse en milieu aqueux et synthèse en milieu organique. Pour cette raison et en vue d'étudier l'influence du procédé sol-gel utilisé (choix du solvant) sur l'efficacité de détection de composés cibles par des couches minces de dioxyde d'étain, nous avons envisagé l'utilisation de ces deux voies de synthèse. Une des particularités de ce travail a consisté à étudier l'influence de l'ajout de dispersant sur les propriétés physico-chimiques des matériaux synthétisés. Dans tous les cas, les oxydes obtenus ont été caractérisés par diverses méthodes physico-chimiques d'analyses, dans le but de pouvoir corréler ultérieurement leurs propriétés à l'efficacité de détection des capteurs développés.

II.1. Méthodes de caractérisation utilisées

Les matériaux sensibles préparés ont été caractérisés par différentes techniques d'analyses physico-chimiques à savoir, la spectroscopie à transformée de Fourier (IR-TF), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie de photoélectrons induits par les rayons X (XPS). La méthode de mesure des angles de contacts a également été mise en œuvre.

II.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour caractériser chimiquement la surface de nos échantillons. Cette technique d'analyse permettant de caractériser aussi bien les matériaux

organiques que les matériaux inorganiques, est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans l'échantillon. Les analyses infrarouges ont été réalisées au Laboratoire Chrono-Environnement CNRS - UMR 6249 sur un Spectrophotomètre ShimadzuIR Prestige-21 et au (CAC) de Marrakech sur un Spectrophotomètre Bruker Vertex 70. Les spectres infrarouges sont enregistrés en mode transmission. La résolution est fixée à 2 cm^{-1} et la gamme spectrale s'étend de 4000 à 400 cm^{-1} (Infrarouge moyen). Les échantillons sont constitués de poudre dispersée dans une matrice de KBr transparente au rayonnement IR (2% en masse). Les pastilles sont obtenues par compactage à froid de 100 mg de ce mélange sous 5 tonnes.cm^{-2} de pression.

II.1.2. Microscopie électronique à balayage

La technique de microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour caractériser la morphologie des matériaux synthétisés. Cette technique exploite principalement le phénomène d'émission d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés issus des interactions entre les atomes de la cible et les électrons incidents dont la longueur d'onde associée est inférieure à celle de la lumière visible. Les observations par MEB ont été réalisées au Service Commun de Microscopie Electronique de l'Université Cadi Ayyad, sur un microscope JEOL JSM 5500 ainsi qu'à l'Université de Franche-Comte, sur un microscope JEOL JSM 5600 équipé de l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX).

II.1.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de déterminer l'arrangement atomique et les distances interatomiques dans les réseaux cristallins et d'estimer la taille moyenne des domaines de diffraction cohérents ou cristallites.

La diffraction X se produit lorsque la condition de Bragg (II. 1) est réalisée. Pour un rayonnement X incident de longueur d'onde λ cette condition répond à:

$$2d.\sin\theta = n\lambda \quad (\text{II. 1})$$

θ : angle incident entre le rayon et le plan de l'échantillon.

λ : longueur d'onde du rayonnement.

n : ordre du réseau (entier)

d : distance inter-réticulaire entre deux plans cristallographiques.

L'analyse du diagramme de diffraction en fonction de l'angle permet de déterminer la phase cristallographique du matériau et d'estimer la taille moyenne des cristallites d par le calcul de la largeur à mi-hauteur H des pics de diffraction en appliquant la formule de Debye-Scherrer (II. 2) [1, 2] :

$$d = k.\lambda/(H.\cos\theta) \quad (\text{II. 2})$$

d : taille moyenne des cristallites (\AA)

k : constante de Scherrer, facteur correctif égal à 0,89 dans nos conditions expérimentales

λ : longueur d'onde du faisceau incident

H: largeur angulaire du pic de diffraction à mi-hauteur (rad)

θ : angle de diffraction de Bragg (rad)

L'identification des phases cristallisées a été effectuée à l'Institut Univers, Transport, Interfaces, Nanostructures, Atmosphère et environnement, Molécules (UTINAM – Université de Franche-Comté) à l'aide d'un diffractomètre D8 Advance Bruker en utilisant les raies $K_{\alpha(1,2)}$ du cuivre ($\lambda K_{\alpha 1}=1,54056 \text{ \AA}$ + $\lambda K_{\alpha 2}=1,54439 \text{ \AA}$) et à l'université Cadi Ayyad au service commun de la diffraction des rayons X à l'aide de l'appareil « Philips X'pert MPD » en utilisant également la même raie $K_{\alpha(1,2)}$ du cuivre. Les diffractogrammes ont été réalisés entre 20° et 70° avec un pas de $0,01^\circ$.

II.1.4. Spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X est une technique d'analyse de surface. Elle permet de déterminer la composition chimique de surface d'un matériau sur une profondeur maximale de quelques nanomètres. Elle donne également des informations sur les états d'oxydation des éléments et sur leurs environnements chimiques.

Le principe de cette technique d'analyse consiste à analyser l'énergie cinétique des électrons photoémis par un échantillon, sous l'effet de l'irradiation par un rayonnement électromagnétique X d'énergie $h\nu$ connue. Tout électron (couches de cœur et de valence) ayant une énergie de liaison inférieure à $h\nu$ peut être éjecté, cette énergie de liaison est alors accessible par la simple relation de conservation de l'énergie :

$$E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}} \quad (\text{II. 3})$$

$h\nu$ est l'énergie excitatrice fixée et $E_{\text{cinétique}}$, l'énergie cinétique mesurée de l'électron éjecté.

Les mesures ont été réalisées au Laboratoire PROcédés, Matériaux et Energie Solaire (PROMES, CNRS UPR 8521-Odeillo) sur un ESCALAB 250 Thermo électrodénoté d'une source monochromatique Al- $K\alpha$ ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$). Le spectromètre (CHA) opère avec une énergie constante de l'analyseur fixée à 20 eV . L'étalonnage en énergie du spectromètre a été effectué en utilisant les pics de photoélectrons Au $4F_{7/2}$ ($83,9 \pm 0,1 \text{ eV}$) et Ag $3d_{5/2}$ ($368,2 \pm 0,1 \text{ eV}$). L'analyse des spectres par déconvolution est réalisée grâce à un programme (CasaXPS) qui permet de déterminer le nombre de composantes présentes dans un pic, leurs énergies de liaison, leurs intensités et leurs largeurs à mi-hauteurs.

II.1.5. Mesure de l'angle de contact

La mesure des angles de contacts rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur la couche, avec la surface de celle-ci. En pratique, une goutte d'eau distillée, est déposée à l'aide d'une seringue sur la surface du film à caractériser. La mesure de l'angle de contact permet de rendre compte du caractère hydrophobe (grand angle, faible énergie de surface) ou hydrophile (petit angle, grande énergie de surface) de la surface de la couche.

La mesure d'angle de contact a été faite à la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech à l'aide d'un instrument optique type Krüss équipé d'une caméra CCD reliée à une carte graphique qui enregistre le profil de la goutte par contraste. Le logiciel de traitement DSA10-Mk2 d'images (Drop Shape Analysis) permet d'extraire l'angle de contact des 2 côtés à partir de l'image enregistrée.

II.2. Synthèse des nanomatériaux par voie sol-gel

II.2.1. La méthode sol-gel

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord à formuler une suspension stable (sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces "sols" vont évoluer au cours de l'étape de gélification par une suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide, le système est alors dans l'état "gel". Ces gels dits "humides" sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (on obtient dans ce cas un xérogel). Le dépôt des films minces peut être réalisé par les méthodes de dip-coating (trempé), de spin-coating ou encore de dépôt micro-gouttes. En effet, la méthode de dip-coating utilisée pour cette étude, consiste à immerger le substrat dans le sol contenant le matériau à déposer et à le retirer ensuite avec une vitesse constante qui conditionne l'épaisseur du dépôt [3, 4].

Suivant les cas, le dépôt ou le gel est ensuite séché puis recuit en atmosphère oxydante pour obtenir un matériau cristallisé.

Le procédé sol-gel est souvent préféré aux autres voies traditionnelles pour ses avantages, à savoir [5]:

- Faible coût énergétique: les gels secs peuvent être obtenus à basse température;
- Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs;
- Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation en utilisant des complexants, des surfactants ou des dispersants, permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée;
- Grande pureté et homogénéité du matériau.

Selon la nature du précurseur moléculaire, les synthèses par procédé sol-gel peuvent être réalisées suivant deux voies :

- la voie minérale mettant en jeu la réaction du sel métallique MX_n en solution aqueuse par simple variation du pH de la solution;
- La voie organique faisant intervenir un alkoxyde ($M(OR)_n$).

M, X et R désignent respectivement un élément métallique (l'étain par exemple), un halogène (comme Cl⁻) et un radical alkyle (-CH₃, -CH₂CH₃, ...).

II.2.2. Les procédés sol-gel en milieu aqueux

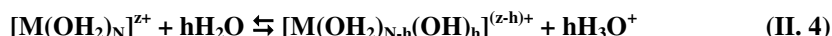
Le procédé sol-gel en milieu aqueux est une méthode couramment utilisée, dans lequel les sels inorganiques sont utilisés comme précurseurs. D'un point de vue industriel, cette méthode est favorisée en raison du coût beaucoup plus faible des sels métalliques par rapport aux alcoxydes correspondants.

II.2.2.1. Hydrolyse des cations en solution aqueuse

En milieu aqueux, la dissolution d'un sel MX_n fait intervenir :

- la dissolution ionique du composé ($\text{MX}_n \rightarrow \text{M}^{Z+} + n\text{X}^{Z-}$) ;
- la solvation de l'ion métallique par des molécules d'eau ($[\text{M}(\text{OH}_2)_n]^{Z+}$).

L'eau se comportant également comme une base de Lewis (donneur d'électrons), il existe donc la possibilité de transfert électronique de H₂O vers l'orbitale atomique vide du métal qui conduit à un affaiblissement du caractère ionique de la liaison O-H et on observe dans ce cas que les molécules d'eau coordonnées présentent un caractère plus acide que celle de la solution [6]:



h est appelé taux d'hydrolyse et N désigne la coordinence du métal.

L'état d'hydrolyse du cation peut être modifié en changeant le pH du milieu ou le degré d'oxydation du métal. La figure II.1 présente le diagramme de charge-pH qui décrit le comportement d'un ion solvaté en solution aqueuse. La zone colorée définit le domaine où au moins un groupement OH est présent sur la sphère de coordination.

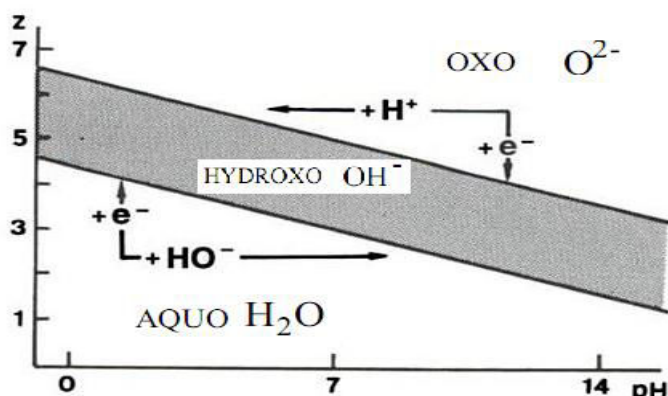


Figure II.1 : Diagramme charge-pH décrivant le comportement d'un ion solvaté en solution aqueuse [6].

II.2.2.2. Le modèle des charges partielles

Les propriétés acido-basiques d'un complexe aquo en solution résultent de la polarisation de l'eau coordonnée par le cation. La réactivité des complexes dans les réactions nucléophiles telles que l'échange de ligands et la condensation est largement gouvernée par la polarité des liaisons. Pour prévoir l'éventualité d'une réaction, il est utile de connaître la distribution de la densité électronique dans l'entité chimique considérée et la distribution caractérisée par les charges « partielles » portées par les atomes au sein de l'entité.

Dans le modèle des charges partielles, on postule que le cation solvaté $[M(H_2O)_n]^{z+}$ libère des protons en solution jusqu'à ce que l'électronégativité moyenne du complexe $[M(OH)_h(H_2O)_{n-h}]^{(z-h)+}$ soit égale à celle de la solution χ_s , alors on a atteint l'équilibre.

Selon ce modèle [6], le taux d'hydrolyse h en fonction du pH est donné par:

$$h = \left[\frac{1}{(1 + 0,014)pH} \right] \cdot \left[1,36Z - N(0,236 - 0,038pH) - \frac{2,621 - 0,02pH \chi_M}{\sqrt{\chi_M}} \right] \quad (\text{II. 5})$$

Où : Z représente la charge du cation métallique,

N la coordinence du cation métallique,

χ_M l'électronégativité du métal.

Donc, la détermination du pH de la solution contenant un sel métallique permet de préciser la constitution de la sphère de coordination du métal. Ceci est de grande importance, puisque l'ajustement du pH de la solution permet de contrôler la gélification du milieu.

Pour Sn(IV), on a : $Z = 4$, $N = 6$ et $\chi_M = 1,89$. L'expression de h se réduit à :

$$h = \frac{1}{1 + 0,14pH} (4,024 + 0,228pH - \frac{0,731 - 0,02pH}{\sqrt{1,89}}) \quad (\text{II. 6})$$

La figure II.2 indique la nature des espèces, susceptibles d'exister en solution pour Sn(IV) en fonction du pH.

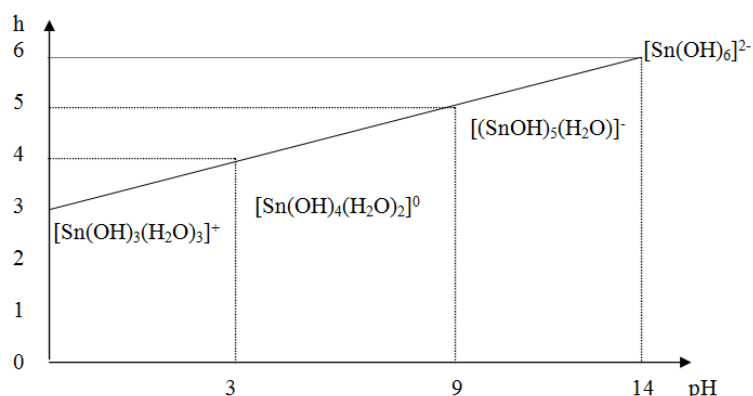


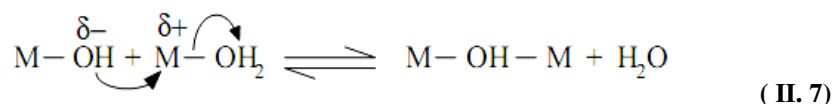
Figure II. 2 : Nombre de ligands de la sphère de coordination de Sn(IV) en fonction du pH.

En solution diluée, la sphère de coordination de Sn^{4+} contiendrait un certain nombre de ligands OH^- . D'après cette figure, on observe plusieurs espèces allant de $[\text{Sn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ($h = 3$ et $\text{pH} \approx 3$) jusqu'à $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ ($h = 6$ et $\text{pH} \approx 14$). L'espèce de charge nulle $[\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^0$, conduisant à l'obtention du précipité d'hydroxyde d'étain (sol instable), est obtenue pour des pH compris entre 3 et 9. Dans notre cas, pour pouvoir préparer un sol d'étain stable en phase aqueuse à partir de SnCl_4 , nous avons fixé le pH à 10 car à cette valeur, prédominent les espèces anioniques $\text{Sn}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})^-$ dont la répulsion électrostatique stabilise le sol (Figure II.2).

II.2.2.3. La condensation en solution aqueuse

Les réactions de condensation commencent souvent avant que l'hydrolyse ne soit complètement achevée, le phénomène est complexe car deux mécanismes (l'oxolation et l'ololation) peuvent être en concurrence pour la polymérisation. L'importance relative de chacun des mécanismes dépend des conditions expérimentales. L'ensemble des réactions est reporté ci-dessous :

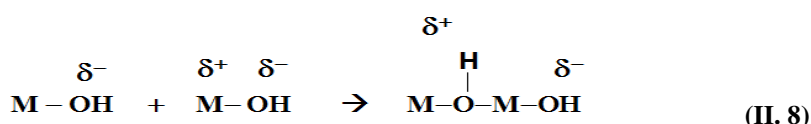
- L'ololation (formation de ponts $\text{M}-\text{OH}-\text{M}$) dans laquelle une molécule d'eau de coordination est remplacée par un pont OH.



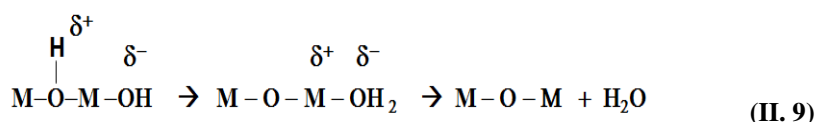
- L'oxolation qui conduit à l'élimination d'une molécule d'eau par condensation de deux groupements OH et la formation de ponts $\text{M}-\text{O}-\text{M}$.

Le mécanisme de cette réaction peut être décomposé en deux étapes:

i) addition nucléophile avec formation d'un pont -ol qui conduit à un état de transition instable du fait de l'augmentation de la coordinence du métal.



ii) Transfert du proton depuis le pont -ol vers un ligand OH terminal pour former un ligand aquo éliminable :

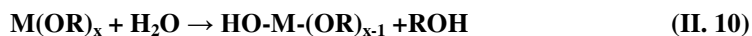


II.2.3. Les procédés sol-gel en milieu alcoolique

Les précurseurs les plus fréquemment utilisés, malgré leur coût élevé, sont des alcoxydes métalliques car ils évitent l'insertion d'halogénures dans le matériau. Leur formule générale simplifiée s'écrit donc $\text{M}(\text{OR})_n$.

II.2.3.1. Réaction d'hydrolyse

Elle correspond à la création de groupements hydroxyles dans la sphère de coordination du métal par hydrolyse de groupements alcoxydes et élimination d'une molécule d'alcool (Eq. II.10):



En l'absence de catalyseur, cette réaction est une substitution nucléophile qui commence par la fixation d'une molécule d'eau sur le métal suivie par le transfert d'un proton et enfin le départ du groupement R-OH comme indiqué sur la figure 3.

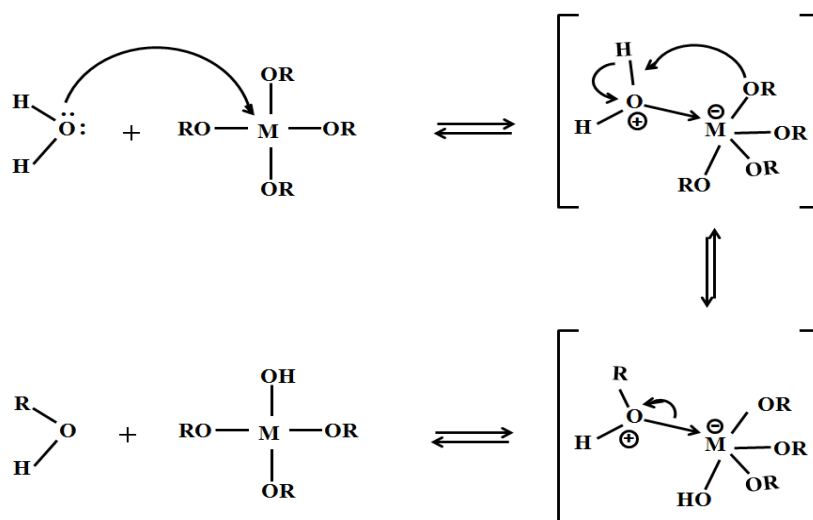


Figure II. 3 : Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes $M(OR)_4$ (milieu neutre, sans catalyseur).

La vitesse d'hydrolyse est très dépendante du type de catalyseur (acide, basique, neutre), de la quantité d'eau et de la nature du métal central.

II.2.3.2. Réactions de condensation

La condensation peut se faire selon plusieurs processus : alcoxylation, oxolation, alcoolation et ololation. Les conditions expérimentales déterminent la réaction qui est favorisée parmi ces processus. Tout comme l'hydrolyse, les réactions de polycondensation (alcoxylation et oxolation) n'augmentent pas la coordination des centres métalliques. Par contre, l'alcoolation et l'ololation sont des réactions de polymérisation par coordination. Elles se produisent lorsque la coordination du métal n'est pas satisfaite sous sa forme alcoxyde (le degré d'insaturation de la coordination du métal $N-z$ est différent de 0, N étant le nombre de coordination du métal central et z son état d'oxydation). Dans ce cas et à condition que l'encombrement stérique dû aux ligands le permette, un pont $M-OX-M$ peut être formé. Tout d'abord le groupement hydroxyle formé lors de l'hydrolyse est bien meilleur nucléophile que le groupement alcoxyde. Il s'ensuit que le groupement hydroxyle réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse. Détaillons à présent les réactions d'alcoxylation, d'oxolation, alcoolation et d'ololation.

■ L'alcoxolation

Cette réaction se produit entre deux alcoxydes dont l'un est partiellement hydrolysé.



Son mécanisme réactionnel est le suivant :

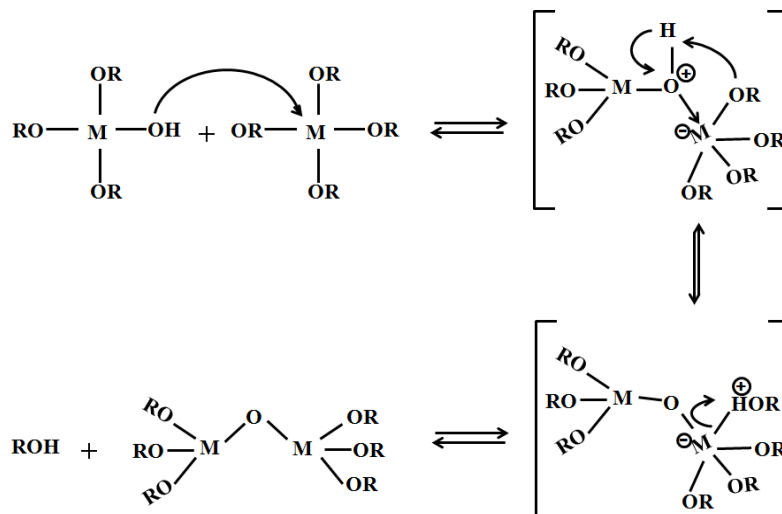


Figure II. 4 : Mécanisme d'alcoxolation des alcoxydes métalliques $M(OR)_4$.

■ L'oxolation

Ce mécanisme se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés avec départ d'une molécule d'eau.



Le mécanisme réactionnel de l'oxolation est le suivant :

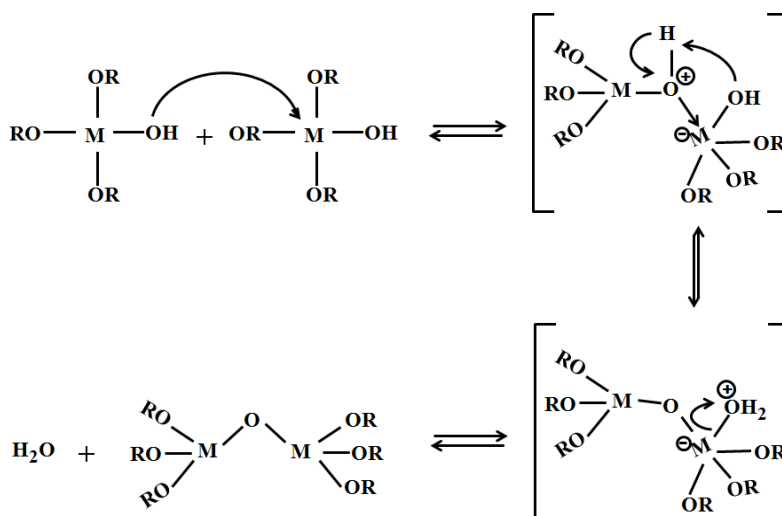


Figure II.5 : Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques $M(OR)_4$.

▪ L'alcoolation

Elle ne nécessite pas d'hydrolyse pour se faire. Elle se produit entre deux groupements alcoxydes non-hydrolysés.



Il s'agit d'une simple addition nucléophile (auto-association) entre un groupement OR (alcoolation) chargé négativement et un centre métallique chargé positivement (figure II.6).

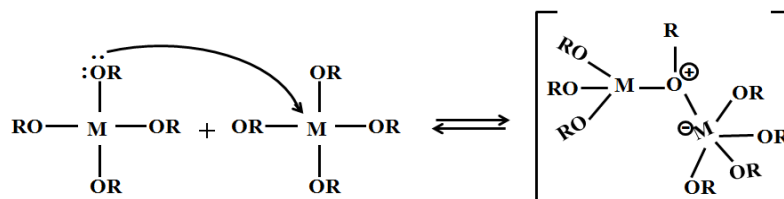


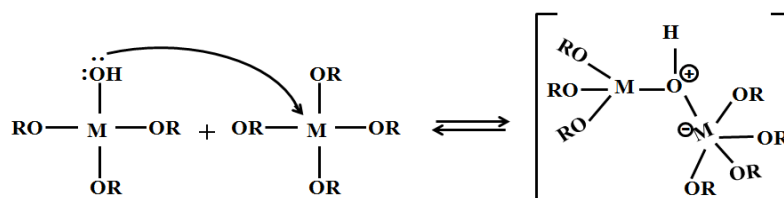
Figure II.6 : Mécanisme d'alcoolation des alcoxydes M(OR)_4 .

▪ L'olation

Elle nécessite une hydrolyse préalable d'un alcoxyde métallique. Il s'agit d'une simple addition nucléophile entre un groupement -OH (olation) chargé négativement et un centre métallique chargé positivement. Cette réaction d'addition génère des ponts hydroxo sans élimination d'eau ou d'alcool.



Elle suit le même mécanisme que l'alcoolation sauf que le pont formé est un pont hydroxyle.



Ou

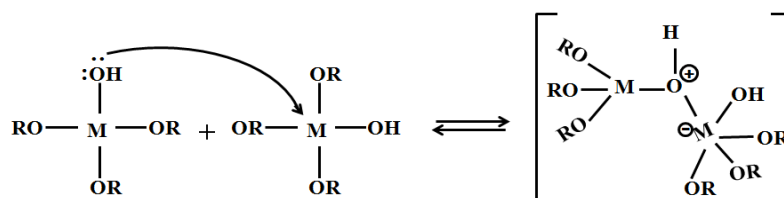


Figure II.7 : Mécanisme d'olation des alcoxydes métalliques M(OR)_4 .

II.2.4. Dépôt de couche minces par voie sol-gel (dip-coating)

Parmi les techniques de dépôt de couches minces par voie sol-gel, on peut citer entre autres les dépôts par spray (aérosol), spin-coating, roll coating et par dip-coating. Ce dernier procédé a été utilisé pour élaborer nos couches minces.

Le revêtement s'effectue dans ce cas par tirage lent à vitesse constante ($54,8 \text{ mm.min}^{-1}$) d'un substrat préalablement plongé dans le sol (Figure II.8). Pour un sol donné, l'épaisseur du film formé dépend de la vitesse de tirage. Plus la vitesse de retrait est élevée, plus l'épaisseur de la couche est importante. La formation du gel est réalisée dès que le substrat est tiré du sol, par réaction avec l'humidité de l'air. Dans certains cas, une étape de recuit est nécessaire afin de cristalliser les dépôts.

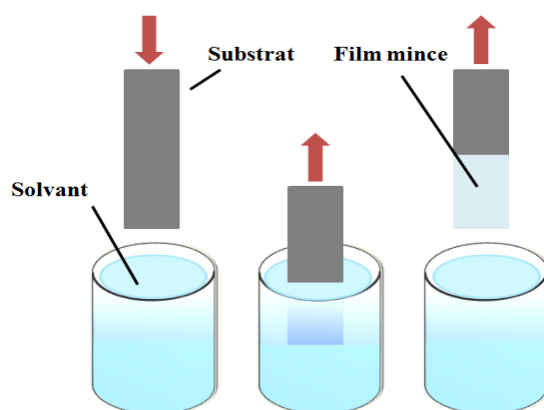


Figure II.8 : Principe du dépôt de couches minces par dip-coating.

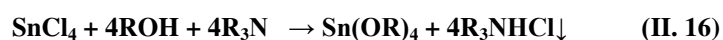
II.2.5. Cas de l'oxyde d'étain

De nombreuses recherches ont été conduites sur le dioxyde d'étain élaboré par procédé sol-gel pour obtenir des gels massifs ou des couches minces. L'éventail des précurseurs initiaux utilisables est relativement large : les alcoxydes d'étain comme $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Sn}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ [7], $\text{Sn}(\text{OiPr})_4$ [8], $\text{Sn}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ [9] ou encore $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}$ [10] et les sels métalliques à base d'étain comme le chlorure d'étain IV (SnCl_4) [11-13], le tétrachlorure d'étain tétrahydraté ($\text{SnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) [14], le tétrachlorure d'étain pentahydraté ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) [15] et le dichlorure d'étain dihydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [16-18] ont été utilisés.

Le choix entre un sel métallique et un alcoxyde est généralement guidé par la nature du matériau que l'on souhaite obtenir. Grâce à leur structure, les sels métalliques favorisent la formation des gels colloïdaux, tandis que la formation des gels polymériques est souvent réalisée à l'aide d'alcoxydes métalliques.

La préparation de l'oxyde d'étain par la méthode sol-gel en milieu aqueux en utilisant des sels inorganiques d'étain et plus spécialement à partir de SnCl_2 ou SnCl_4 , est la plus rapportée dans la littérature. Toutefois, l'inconvénient majeur de ces types de précurseurs est la présence des ions chlorures dans le matériau. La liaison de ces anions avec les cations métalliques peut donner un nouveau précurseur moléculaire qui a une réactivité différente vis-à-vis de

l'hydrolyse et de la condensation. De plus, après la formation des colloïdes, la présence de ces anions change la force ionique de la solution, ce qui modifie le processus d'agrégation. Dans la plupart des cas, ces anions, difficiles à éliminer, affectent fortement la morphologie des particules et la stabilité des colloïdes et favorisent l'agglomération des particules. Pour cette raison, en plus de la préparation de SnO_2 par voie aqueuse, nous avons aussi opté pour une synthèse via la voie organique utilisant un alkoxyde d'étain. Toutefois, en raison du coût élevé de composés de type alkoxydes, nous avons préparé le précurseur d'étain (tétraéthoxyde d'étain $\text{Sn}(\text{OEt})_4$) à partir de SnCl_4 anhydre via une réaction de substitution nucléophile dans l'éthanol. Cette méthode est décrite par Thomas [19] pour la préparation des tétraalcoxyétains. Cet auteur a montré que l'alcoxylation du tétrachlorure d'étain par les alcools tertiaires en présence d'amine était possible et conduit aux composés attendus avec un bon rendement exempté de toutes traces d'ions chlorures (eq : II.16).



Cette réaction s'effectue en deux étapes :

La première étape consiste en une complexation de l'atome d'étain dans le tétrachlorure d'étain par deux molécules de triéthylamine. Cette réaction très exothermique implique que l'addition de la triéthylamine sur le tétrachlorure d'étain soit lente et effectuée à température ambiante. Elle est complétée par une agitation à température ambiante pendant 16 heures [19]. La complexation préalable augmente le caractère nucléofuge des quatre atomes de chlore permettant ainsi leur substitution par les groupements alcoxyles. La triéthylamine joue également un autre rôle puisque ce composé piège les ions chlorures formés sous forme de sel d'ammonium du type $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$, insoluble dans le milieu réactionnel, ce qui permet son élimination par simple filtration pour ne finalement récupérer que l'alkoxyde.

Cette voie est un procédé simple, peu coûteux, permettant, via le contrôle des paramètres de préparation (concentration, température, pH, ...) d'obtenir des matériaux de propriétés contrôlées. Pour cette raison, nous avons opté pour ce mode de préparation du précurseur d'étain utilisé pour élaborer nos échantillons par voie alcoolique.

II.3. Préparation par voie sol-gel des matériaux à base de SnO_2

Comme indiqué dans le premier chapitre, les performances des capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques dépendent de la forme et de la taille des grains, de la porosité, de la composition chimique et de la stœchiométrie du matériau sensible. Ces caractéristiques sont liées aux conditions d'élaboration (sol-gel) et à la technique de dépôt des couches minces.

Afin d'envisager l'élaboration de couches sensibles à base de nanostructures de dioxyde d'étain, qui d'après la littérature, permettent la détection de gaz à température ambiante, nous avons, comme nous l'avons déjà annoncé, exploité dans le cadre de cette étude deux voies de synthèse des sols d'étain : milieu aqueux et milieu alcoolique.

Les réactifs utilisés sont d'origine commerciale et n'ont pas fait l'objet de purification ou d'autres traitements préalables. Le tableau II.1 rassemble la liste des réactifs utilisés.

Tableau II.1 : Liste des produits chimiques employés.

Nom	Formule / Structure	Rôle	Fournisseur	Pureté
Tétrachlorure d'étain	SnCl_4	précurseur	(Aldrich)	99%
Éthanol absolu	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	solvant	Aldrich	99,7%
Ammoniac	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (28%)	Agent de précipitation	Alfa Aesar	28% poids
Triéthylamine	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$	précipitant	Sigma-Aldrich	$\geq 99\%$
Triton X-100	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$ (n=9-10)	dispersant	Alfa Aesar	-----
Eau distillée	H_2O	solvant	-----	pure

II.3.1. Synthèse par voie aqueuse

Une solution aqueuse d'ammoniaque (28 %) est additionnée goutte à goutte à une solution aqueuse de SnCl_4 de concentration $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ sous agitation jusqu'à $\text{pH}=7$, entraînant la formation d'un précipité blanc. Le mélange est laissé mûrir à l'air, pendant 3 jours sous atmosphère ambiante, sans agitation. Le précipité est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les traces d'anions chlorures et filtré sous vide à l'aide d'un verre fritté de porosité 4 jusqu'à ce que la conductivité des eaux de lavage atteigne celle de l'eau distillée (5 mS.cm^{-1}). Une solution aqueuse d'ammoniaque (28 %) est ensuite versée goutte à goutte sur 2 grammes du précipité dissous dans 13 mL d'eau, jusqu'à $\text{pH}=10$. Le mélange opaque ammoniaque-précipité est laissé sans agitation dans un flacon fermé à l'étuve à 80°C , jusqu'à obtention d'un sol transparent et stable (obtenu au bout de 12 h environ). La procédure suivie pour cette préparation est résumée dans le schéma suivant (figure II.9).

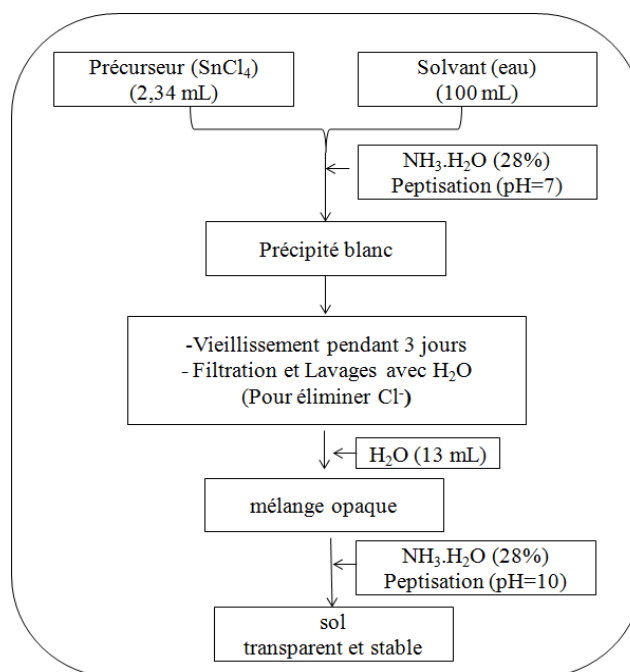


Figure II.9 : Préparation du sol d'étain par voie aqueuse.

Le sol transparent et stable (Figure II.10a) est ensuite utilisé pour la préparation de couches sensibles des capteurs chimiques, par dip-coating. En laissant le sol à l'air ambiant plusieurs jours, il se transforme en gel transparent (Figure II.10b) qui, après séchage à l'air et broyage, fournit une poudre blanche (Figure II.10c).

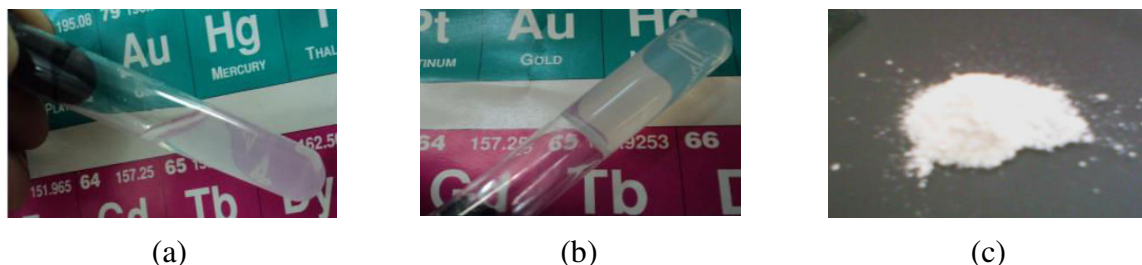


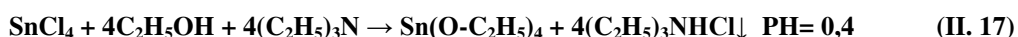
Figure II.10 : (a) Sol, (b) gel et (c) poudre de SnO_2 .

II.3.2. Synthèse par voie alcoolique

Dans l'optique de préparer le sol d'étain (IV), 5,13 g (0,02 moles) de tétrachlorure d'étain (IV) dissous dans 16 mL d'éthanol absolu sont introduits dans un ballon tricol muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant et d'une ampoule isobare. Ensuite, 9,14 g (0,09 moles) de triéthylamine dissous dans 38 mL d'éthanol absolu sont ajoutés goutte à goutte pendant 45 minutes à l'aide de l'ampoule isobare. La réaction est très exothermique et produit un précipité blanc pulvérulent. Le mélange réactionnel est agité pendant 1 heure à température ambiante, puis 5 mL d'éthanol sont ensuite ajoutés et l'agitation est maintenue pendant 14 h à température ambiante.

Les équations de ces réactions chimiques sont les suivantes :

- Alcoololyse du tétrachlorure d'étain anhydre en présence de triéthylamine :



- L'hydrolyse des ligands d'éthoxyde d'étain (IV) par l'eau atmosphérique:



- Recuit sous air:



La filtration de $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl}$ formé au cours de la première étape de la synthèse (Eq. II.17), permet d'isoler le sol d'étain (surnageant jaunâtre) qui sera utilisé ultérieurement pour le dépôt des couches sensibles des capteurs chimiques (Figure II.11).

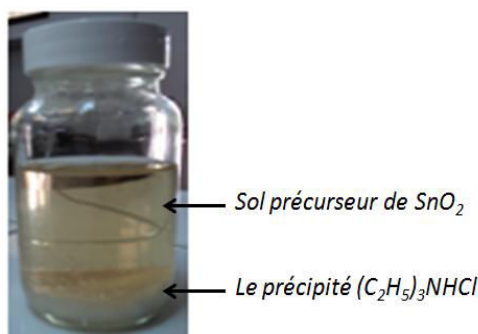


Figure II.11 : Sol précurseur de SnO_2 et précipité $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl}$.

L'hydrolyse soit à l'air libre du sol d'étain obtenu (Figure II.12a), conduit progressivement à la formation d'un gel (Figure II.12b) qui devient opaque après quelques heures. Après évaporation des solvants et séchage à l'étuve à 60°C durant 12 heures, un xérogel est obtenu sous forme de poudre (figure II.12c). La figure II.12d montre la poudre noire obtenue après recuit à 300°C pendant une heure. Notons que la poudre de $\text{SnO}_2(\text{aq})$ recuite dans les mêmes conditions était blanche, ceci indique que le dioxyde d'étain élaboré par voie organique est carbonisé.

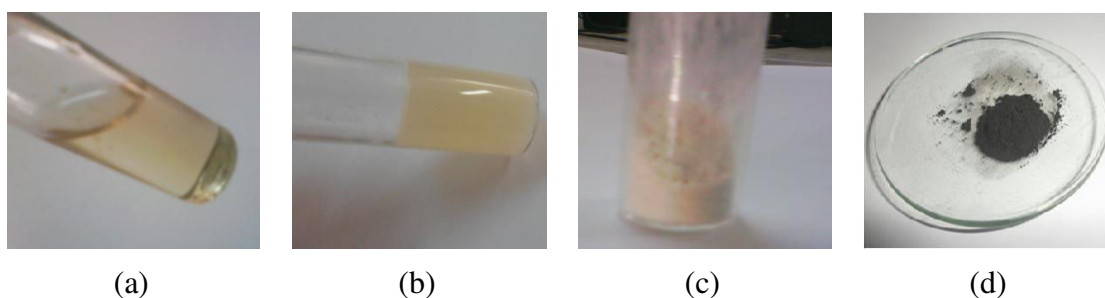


Figure II.12 : a) Sol d'étain ; b) Gel ; c) Poudre séchée à $60^\circ\text{C}/12\text{h}$; d) poudre calcinée à $300^\circ\text{C}/1\text{h}$ de SnO_2 synthétisé par voie alcoolique.

II.3.3. Contrôle de la croissance de SnO_2 en solution par ajout de Triton X-100[®]

La morphologie des matériaux synthétisés peut être contrôlée en ajustant les paramètres de croissance comme le pH de la solution, la température et le temps de recuit ainsi que l'ajout de différents additifs dans le sol [20-22]. Le Triton X-100[®] (éther d'octylphenyl de polyéthylène glycol) ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$) est un agent tensio-actif non ionique (Figure II.13), ne présentant aucune charge lors de sa dissolution dans l'eau. Il peut interagir avec les précurseurs moyennant des interactions type Van der Waals. Le TX-100[®] se présente sous la forme d'un liquide incolore visqueux (250 mPa.s à 25°C), sa concentration micellaire critique (CMC) se situe entre 0,22 et 0,24 Mm, sa densité, sa température de décomposition et sa masse molaire sont de $1,07\text{g.cm}^{-3}$, 375°C et 625g respectivement. Il sert de stabilisant, permet de contrôler la taille des grains et de modifier la direction de croissance selon un plan particulier.

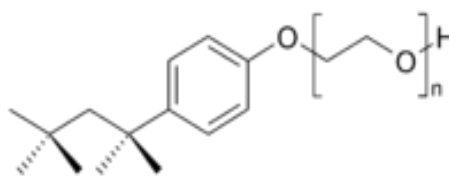


Figure II.13 : Formule chimique du Triton X-100® (TX-100).

Au sol formé en milieu alcoolique, nous avons ajouté des quantités variables de triton X-100® à hauteur de 0,3 à 3 μl dans 6 g de sol. Le mélange obtenu est laissé sous agitation dans un flacon fermé pendant 12 heures à température ambiante.

Dans ce travail, nous allons étudier l'influence de l'ajout de ce dispersant sur les propriétés physico-chimiques des matériaux synthétisés. La synthèse des différents sols a été réalisée au laboratoire (LMCN) de Marrakech

II.3.4. Elaboration des couches sensibles de dioxyde d'étain

Après avoir préparé les différents sols d'étain (voies aqueuse ou alcoolique, avec et sans dispersant), l'étape suivante du processus, consiste à élaborer les couches minces en utilisant la méthode de dip-coating avec une vitesse de tirage optimisée et fixée à $54,8 \text{ mm min}^{-1}$. Les substrats sont des lames rectangulaires à base de silicium oxydé d'environ $70 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$, et de $530 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Cette géométrie est bien adaptée au dépôt par trempage.

Les échantillons obtenus à partir des sols aqueux, alcoolique et alcoolique/TX-100 ont été nommés respectivement $\text{SnO}_2(\text{aq})$, $\text{SnO}_2(\text{al})$ et $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}$.

II.3.5. Traitement thermique des couches et des xérogels

Le traitement thermique transforme les xérogels et les couches minces de l'état amorphe à l'état polycristallin. Il permet également d'éliminer les résidus de solvant, de précurseur n'ayant pas réagi et de matière non polymérisée. La température du four et la durée de calcination sont des paramètres importants qui influent sur les propriétés des couches et par conséquent sur la sensibilité de détection comme il le sera précisé dans le chapitre III dédié à la détection des gaz.

Les xérogels et les couches minces ont été cristallisés sous air ambiant dans un four à des températures et pendant des durées de recuits variant de 100°C à 600°C et de 1 h à 12 h respectivement.

II.4. Caractérisation des matériaux à base de SnO_2 élaborés par voies sol-gel

II.4.1. Caractérisation par l'absorption dans l'infra-rouge (IR).

Les spectres IR des poudres $\text{SnO}_2(\text{al})$, en fonction de la température de calcination et de la durée de recuit à 300°C , sont regroupés respectivement sur les figures II.14 et II.15.

L'analyse des spectres de la figure II.14 montre que lorsque la température de recuit est inférieure à 300°C, plusieurs bandes caractérisant les vibrations d'élongation et de déformation des groupements O-H, C-H, et de N-H ont été mises en évidence. Ces bandes proviennent en majorité des produits organiques utilisés dans la synthèse. Au-delà de 300°C, la quasi-totalité des bandes imputées aux produits organiques disparaît. Par conséquent, l'ensemble de nos couches sensibles ont été traitées par la suite à des températures supérieures ou égales à 300°C. Le tableau II.2 regroupe les principales bandes d'absorption et leurs attributions.

Par ailleurs, entre 300°C et 600°C, on observe une large bande aux environs de 627 cm^{-1} , caractéristique de la vibration antisymétrique de la liaison O-Sn-O. Comparé à la poudre calcinée à 300°C pendant 1h, on peut constater qu'en augmentant la durée ou la température de calcination, le rapport d'intensité des pics $I(\text{O-Sn-O})/I(\text{Sn-OH})$ augmente et cela est vraisemblablement dû à la cristallisation de SnO_2 ou à la déshydroxylation de la surface par effet thermique. Il serait aussi important de remarquer, qu'au delà de 300°C, l'intensité de la bande SnO-H vers 3440 cm^{-1} devient plus faible présageant une surface de SnO_2 moins hydratée.

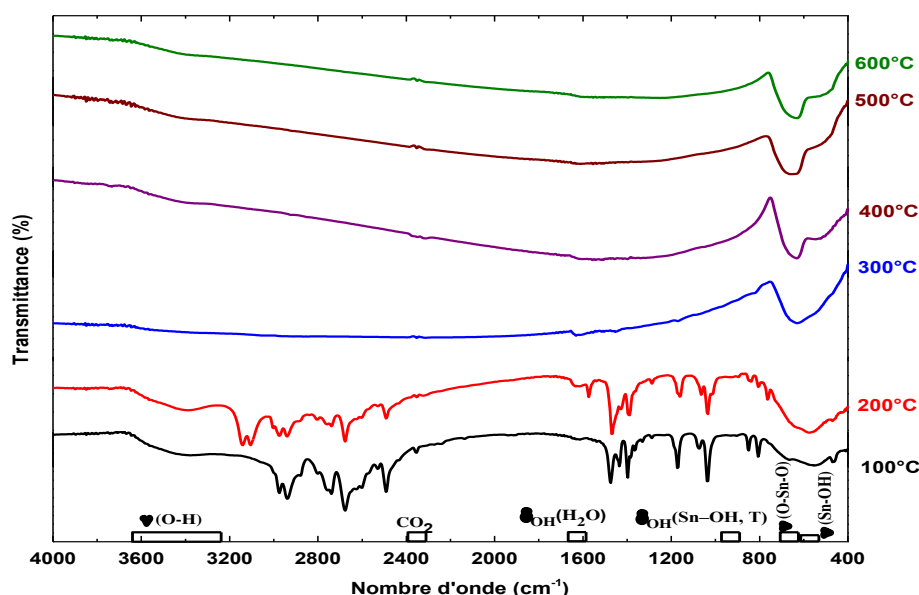


Figure II.14 : Spectres IR des poudres $\text{SnO}_2(\text{al})$ en fonction de la température de calcination durant 1h.

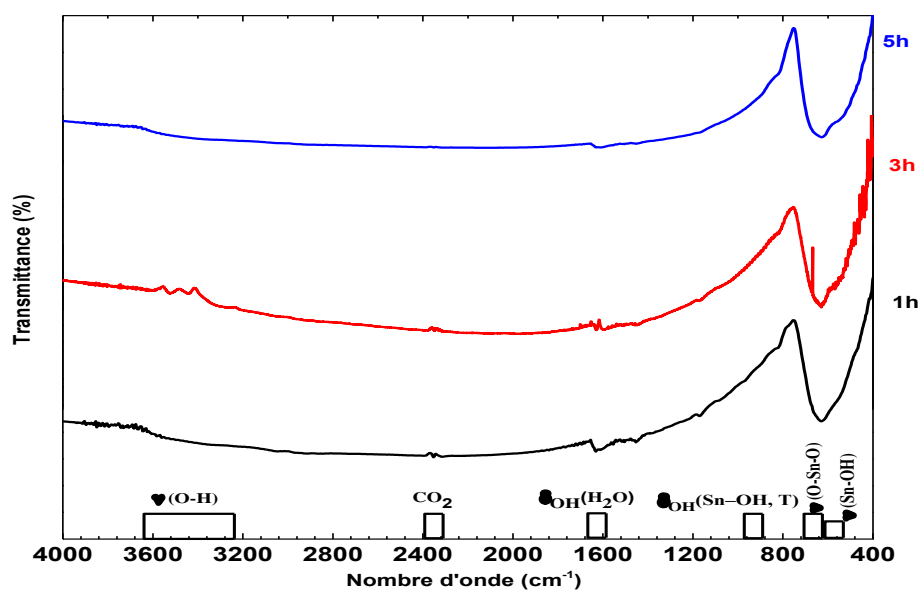


Figure II.15 : Spectres IR des poudres $\text{SnO}_2(\text{al})$ recuites à 300°C en fonction de la durée de calcination.

Tableau II.2 : Principaux nombres d'ondes caractéristiques des oxydes d'étain préparés.

Nombre d'onde cm^{-1}	Vibration fondamentale	Référence
442, 462*	$\delta(\text{CCO})$	[23]
526; 540; 543; 556; 561; 550*, 528*	$\nu(\text{Sn-OH})$	[24, 25]; [9]; [15]
610; (617, 648); 650	$\nu(\text{Sn-O})$	[26];[27]; [24]
(665, 667); 680; 669 ; 630*, 625*	$\nu(\text{O-Sn-O})$	[24]; [9]; [15]
737 ; 770	$\nu_{\text{as}}(\text{Sn-O-Sn})$	[28]
870	$\nu_{\text{as}}(\text{Sn-OH})$	[28]
934; 950 ; 936*	$\delta_{\text{OH}}(\text{Sn-OH,T})$	[28]; [15]
965	$\delta(\text{H}_3\text{CO})$	[23]
1049 ; 1046*	$\delta(\text{CCH}_3)$	[23]
1090 ; 1106	$\nu_{\text{a}}(\text{C-C+C-O})$	[23]
1168 ;	$\delta(\text{CH}_3)$	[23]
1175; (1177-1180); 1242; 1245; (1245-1250)	$\delta_{\text{OH}}(\text{Sn-OH, T})$	[28]; [24]; [15]
1274,1296, 1292*	CH_2 (torsion)	[23]
1457, 1365, 1468*	$\delta_{\text{a}}(\text{HCH})$	[23]

Nombre d'onde cm^{-1}	Vibration fondamentale	Référence
(1610-1623); 1636; 1640; 1620; 1629*	$\delta_{\text{OH}}(\text{H}_2\text{O})$	[29]; [28]; [24]; [25]
2361; 2351*	CO_2 atmosphérique	[30]
2890 ; 2803	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	[23]
2929 ; 2936*	$\nu_{\text{a}}(\text{CH}_2)$	[23]
2975 ; 2976*	$\nu_{\text{a}}(\text{CH}_3)$	[23]
2900; 3000; (3000–3500)	$\nu_{\text{OH}}(\text{Sn-OH, B})$	[24] ; [31]; [15]
(2900–3400)	$\nu(\text{OH}\cdots\text{O, B})$	[15]
3160; 3400; 3340 ; 3400*; 3430*	$\nu_{\text{OH}}(\text{Sn-OH, B})$	[13]; [14]; [32, 33]; [31, 34, 35]
3640; 3655; (3740, 3830)	$\nu_{\text{OH}}(\text{Sn-OH, T})$	[28, 32, 33, 36]; [31]
3380; 3000-3200*	$\nu_{\text{OH}}(\text{liée})$	[23]

ν : vibration d'élongation, δ : vibration de déformation; T: terminal; B: comblé

* nombre d'onde relevé sur les spectres de nos échantillons.

Dans le cas du xérogel obtenu en milieu aqueux séché à 100°C et recuit à des températures de 300°C et 500°C (Figure II.16), on observe, à l'inverse de $\text{SnO}_2(\text{al})$, une large et intense bande vers 3430 cm^{-1} caractéristique de la vibration du groupement O-H ($\nu(\text{O-H})$) présents en surface du matériau. Les bandes situées à 1630 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations de la liaison O-H de la molécule d'eau. Même si ces bandes semblent diminuer d'intensité lorsque la température de recuit augmente ce qui pourrait nous amener à penser que ce phénomène est dû à la déshydratation progressive de la surface du dioxyde d'étain lors de l'élévation de la température, il faut néanmoins prendre en compte l'hydratation possible du KBr. Par conséquent, il est difficile dans ce cas de faire des considérations sur l'évolution des bandes à 1650 cm^{-1} et à 3400 cm^{-1} qui peuvent être dues aussi bien à l'eau présente dans la matrice de KBr qu'à l'eau où les groupements $-\text{OH}$ présents au sein des échantillons de dioxyde d'étain.

Toutefois, la présence de la bande intense $\nu(\text{Sn-OH})$ à 550 cm^{-1} montre bien que $\text{SnO}_2(\text{aq})$ est hydraté et l'est davantage que $\text{SnO}_2(\text{al})$. Il est aussi intéressant de noter que lorsque la température de recuit croît, l'intensité de la bande $\delta_{\text{OH}}(\text{Sn-OH,T})$, située à 940 cm^{-1} diminue pour disparaître à 600°C . Ceci traduit la déshydratation en surface qui entraîne la disparition de groupement $-\text{OH}$.

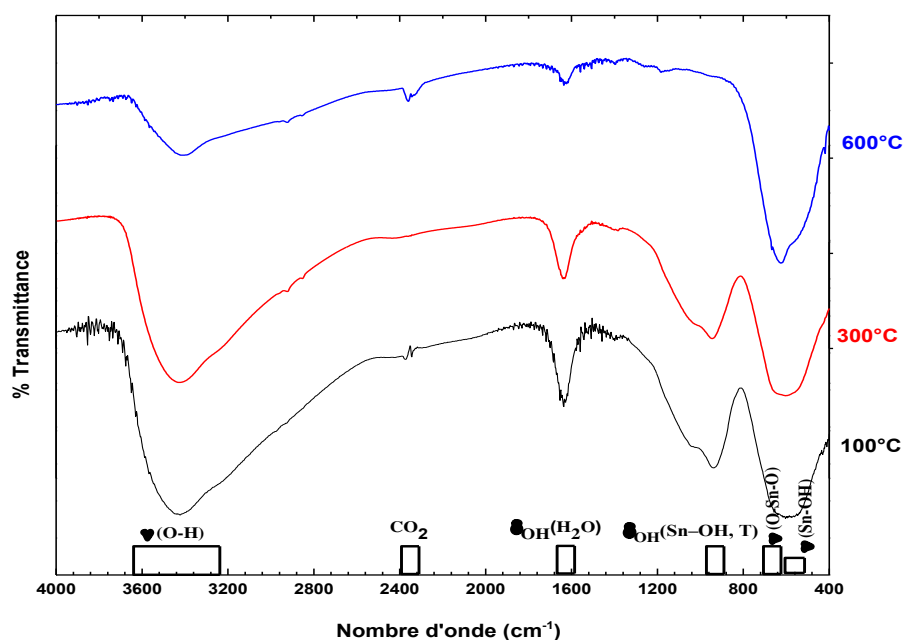


Figure II.16 : Spectres IR des poudres $\text{SnO}_2(\text{aq})$ en fonction de la température de calcination pendant 1h.

Ces résultats nous ont permis de dégager les conclusions suivantes :

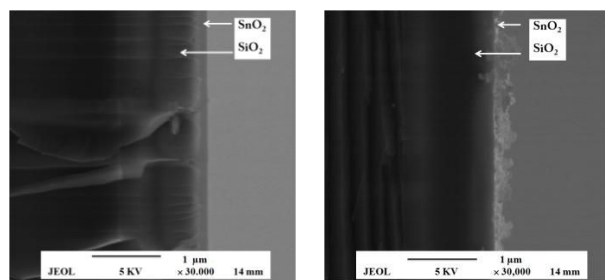
- des recuits à températures supérieures à 300°C sont nécessaires pour faire disparaître la quasi-totalité des bandes relatives aux produits organiques;
- les couches $\text{SnO}_2(\text{aq})$ paraissent fortement hydratées même après recuit, alors que celles issues de la voie alcooliques $\text{SnO}_2(\text{al})$ semblent quasiment déshydratées;
- l'amélioration de la cristallisation des échantillons avec la température et le temps de recuit.

II.4.2. Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse par microscopie électronique à balayage a été réalisée pour étudier l'influence des conditions de recuit (température et durée) sur la morphologie.

II.4.2.1. Influence du procédé de synthèse

L'analyse MEB des coupes transversales réalisée sur les deux couches $\text{SnO}_2(\text{aq})$ et $\text{SnO}_2(\text{al})$ déposées sur des substrats à base de silicium oxydé et recuites à 300°C pendant 1heure (Figure II.17) a montré que dans les deux cas, une épaisseur d'environ 100 nm a été mesurée. En revanche, l'analyse des surfaces a révélé des différences évidentes entre les morphologies des deux couches. En effet, la couche $\text{SnO}_2(\text{aq})$ apparaît comme un film lisse et continu avec une faible porosité (Figure II.18a), alors que la couche $\text{SnO}_2(\text{al})$ est plutôt rugueuse avec une nanostructure poreuse (Figure II.18b).



(a)

(b)

Figure II.17 : Image MEB (coupe transversale) des couches (a)SnO₂(aq) et (b) SnO₂(al).

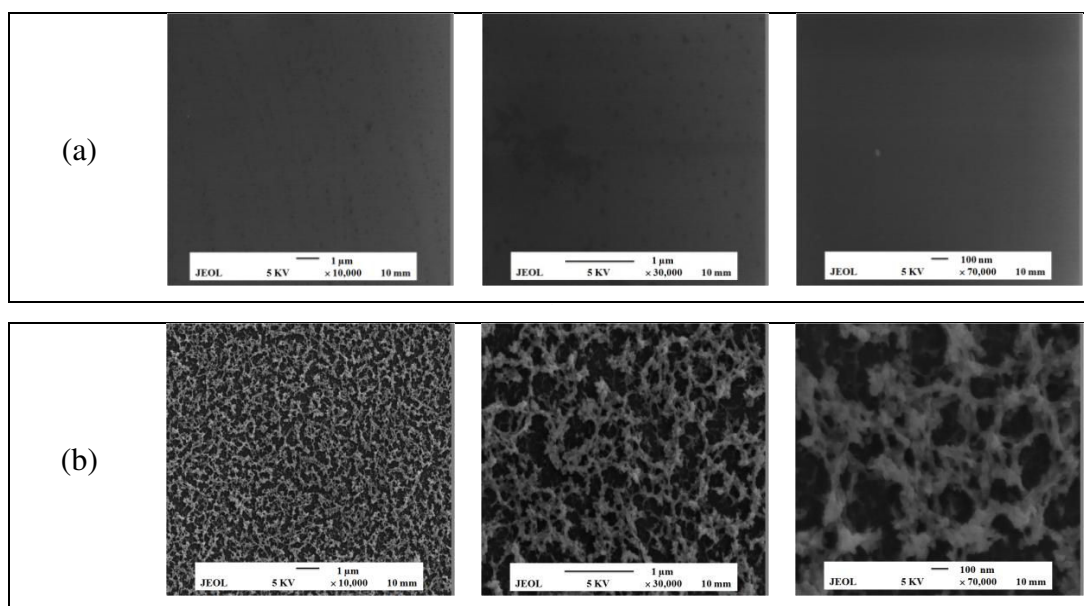
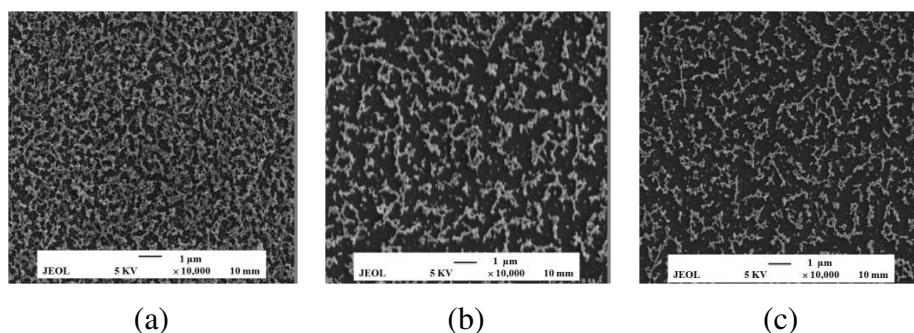


Figure II.18 : Caractéristiques morphologiques descouches (a)SnO₂(aq) et (b) SnO₂(al).

II.4.2.2. Influence de la température de calcination

Les micrographies MEB des couches SnO₂(al) recuites à 300°C, 400°C et à 500°C sont représentées sur la figure II.19. Ces images montrent que la température de calcination influe non pas sur la morphologie des couches mais sur leurs densités qui diminuent avec l'augmentation de la température. De même, les contacts inter-granulaires diminuent dûs probablement à l'élimination des produits organiques.



(a)

(b)

(c)

Figure II.19 : Évolution de la morphologie des couches SnO₂(al) en fonction de la température de recuit. a) 300°C/1h, b) 400°C/1h, c) 500°C/1h.

II.4.3. Étude par diffraction des rayons X

Les caractérisations par diffraction des rayons X ont été effectuées sur des poudres et non directement sur les couches minces. En effet, en raison de la très faible épaisseur des couches déposées, aucun résultat significatif de diffraction des rayons X n'a été obtenu en faisant une analyse directe sur les couches minces.

II.4.3.1. Influence de la voie de synthèse

L'influence de la nature du solvant sur la microstructure a été étudiée en comparant les diffractogrammes d'un oxyde élaboré par voie aqueuse avec son homologue préparé par voie organique. Les deux oxydes ont été traités à 300°C pendant 1h (figure II.20).

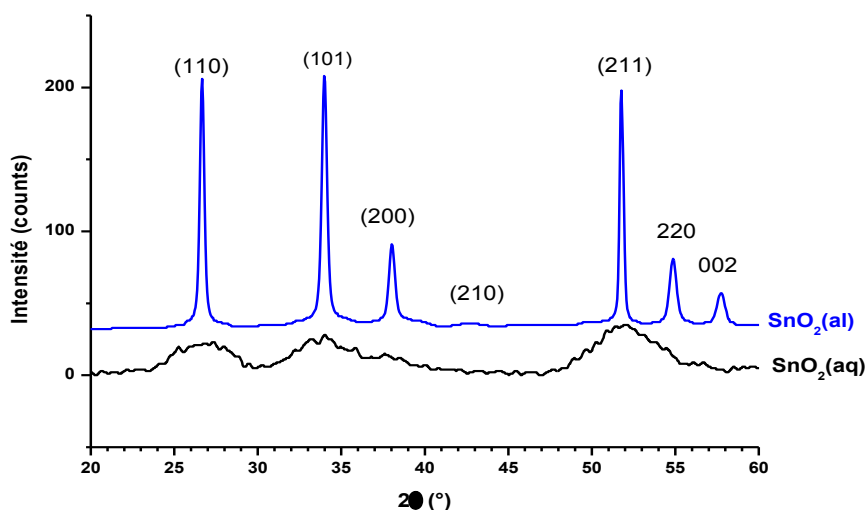


Figure II.20 : Comparaison des diffractogrammes de $\text{SnO}_2(\text{aq})$ et $\text{SnO}_2(\text{al})$ obtenus à 300 °C/1h.

L'analyse des diffractogrammes montre des structures cristallographiques similaires pour les xérogels élaborés par voies aqueuse ou organiques. Cette analyse révèle plusieurs pics à $26,7^\circ$ ($d_{110} = 3,34 \text{ \AA}$), $33,9^\circ$ ($d_{101} = 2,63 \text{ \AA}$), $38,1^\circ$ ($d_{200} = 2,37 \text{ \AA}$), $51,8^\circ$ ($d_{211} = 1,76 \text{ \AA}$) et $54,9^\circ$ ($d_{220} = 1,76 \text{ \AA}$) caractéristiques de la structure polycristalline tétragonale de type cassitérite du dioxyde d'étain (fichier JCPDS n° 41-1445). Aucune réflexion correspondant à des sous-produits cristallins n'a été détectée indiquant que les échantillons préparés cristallisent dans la structure rutile pur. Les seules différences notables entre les deux types de matériaux concernent les tailles de cristallites. Une évaluation de la taille moyenne des cristallites par la formule de Scherrer, réalisée sur les pics majoritaires (110) (101) et (211), a montré la présence de cristallites de 3 nm de diamètre pour le xérogel élaboré en milieu aqueux alors que des cristallites de 17 nm sont obtenus pour les xérogels élaborés en milieu organique.

Des tests préliminaires d'évaluation des performances de détection d'ozone ont révélé la quasi-insensibilité des films $\text{SnO}_2(\text{aq})$ contrairement à leurs homologues élaborées à partir du sol organique $\text{SnO}_2(\text{al})$ (Chap-III). Pour cela, dans la suite de cette partie, nous allons considérer surtout la caractérisation des couches sensibles $\text{SnO}_2(\text{al})$.

II.4.3.2. Influence de la température de calcination

Les diffractogrammes des xérogels de $\text{SnO}_2(\text{al})$ calcinés à des températures comprises entre 100°C et 600°C pendant 1heure sont représentés sur la figure II.21. L'objectif étant de caractériser l'évolution des structures cristallines en fonction de la température.

Les diffractogrammes des xérogels recuits à 100°C et 200°C mettent en évidence la présence de structures cristallisées au sein du matériau. Le matériau recuit à 100°C présente des raies correspondant à la présence d'une phase cristalline due à la présence de triéthylamine hydrochloride $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{NCl}$ (JCPD 38-1974). Ces pics caractéristiques disparaissent pour des températures de recuit supérieures à 200°C . L'absence de pics correspondant à SnO_2 sur les diffractogrammes des xérogels recuits à température inférieure à 200°C , s'explique par le fait que le dioxyde d'étain est présenté de façon très désordonnée (sous forme amorphe). Par contre, pour toutes les températures de calcination supérieure à 300°C , les diffractogrammes montrent que SnO_2 est obtenu dans la structure cassitérite. Les pics sont de plus en plus définis et fins avec l'augmentation de la température. On peut donc conclure que la température de recuit joue un rôle important dans la cristallisation des poudres d'oxyde d'étain.

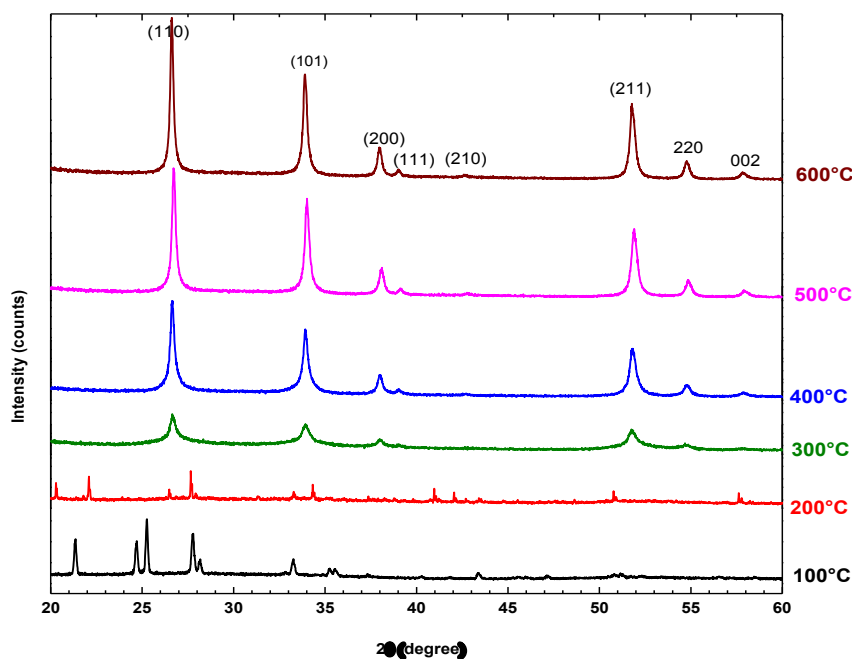


Figure II.21 : Diffractogrammes de $\text{SnO}_2(\text{al})$ obtenu après 1h de calcination à des températures comprises entre 100°C et 600°C .

II.4.3.3. Influence du temps de recuit

Les analyses de diffractogrammes réalisés sur les échantillons calcinés à 300°C pendant des durées variables (figure II.22), montrent également la structure cassitérite du dioxyde d'étain bien définie pour laquelle l'intensité des pics de diffraction devient de plus en plus importante lorsque le temps de recuit augmente suite à l'amélioration de la qualité cristalline des couches.

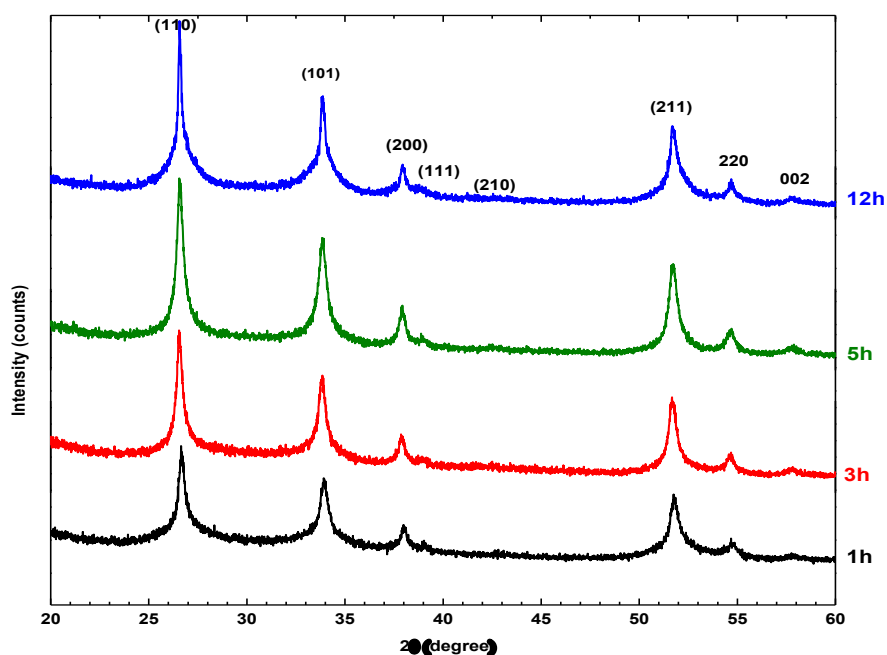


Figure II.22 : Diffractogrammes des poudres de $\text{SnO}_2(\text{al})$ calcinées à 300°C en fonction du temps.

Le tableau II.3 résume les valeurs des tailles de grains des échantillons calculés à partir de la formule de Scherrer. Nous observons bien l'effet pertinent de la température sur la taille de grain. En effet, celles-ci augmentent de 17,0 nm pour l'échantillon recuit à 300°C jusqu'à 32,8 nm pour l'échantillon traité à 600°C .

Tableau II.3 : Evolution de la taille des cristallites des poudres de SnO_2

Poudre	Taille moyenne des cristallites (nm)
Effet de la voie de synthèse	
$\text{SnO}_2(\text{aq})_{-300^\circ\text{C}/1\text{h}}$	3,0
$\text{SnO}_2(\text{al})_{-300^\circ\text{C}/1\text{h}}$	17,0
Effet de la température	
$\text{SnO}_2(\text{al})_{-300^\circ\text{C}/1\text{h}}$	17,0
$\text{SnO}_2(\text{al})_{-400^\circ\text{C}/1\text{h}}$	26,3
$\text{SnO}_2(\text{al})_{-500^\circ\text{C}/1\text{h}}$	29,5
$\text{SnO}_2(\text{al})_{-600^\circ\text{C}/1\text{h}}$	32,8
$\text{SnO}_2(\text{aq})_{-300^\circ\text{C}/1\text{h}}$	3,0
$\text{SnO}_2(\text{aq})_{-500^\circ\text{C}/1\text{h}}$	6,3
Effet du temps de recuit	
$\text{SnO}_2(\text{al})_{-300^\circ\text{C}/3\text{h}}$	20,2
$\text{SnO}_2(\text{al})_{-300^\circ\text{C}/12\text{h}}$	26,8

Les analyses XPS réalisées sur les deux couches $\text{SnO}_2(\text{aq})$ et $\text{SnO}_2(\text{al})$ recuites à 300°C pendant 1 heure, nous ont permis de déterminer, par analyse des pics de photoélectrons $\text{C}1\text{s}$, $\text{O}1\text{s}$ et $\text{Sn } 3\text{d}_{5/2}$, la composition atomique en éléments carbone, oxygène et étain pour ces deux échantillons. Les résultats obtenus (Tableau II-4) montrent une teneur en carbone supérieure dans le cas de l'échantillon élaboré par voie organique, responsable de son aspect noir (figure II.12d). La présence du carbone à la surface de la couche $\text{SnO}_2(\text{aq})$ est probablement due à la contamination organique des surfaces d'échantillons.

Tableau II.4 : Composition chimique élémentaires des deux couches minces $\text{SnO}_2(\text{aq})$ et $\text{SnO}_2(\text{al})$ recuites à 300°C pendant 1h.

	Pourcentage atomique		
	C	O	Sn
$\text{SnO}_2(\text{aq})$	28,4	48,9	21
$\text{SnO}_2(\text{al})$	37,7	40,7	21,6

De plus, pour les deux types de couches, la déconvolution du pic des photoélectrons $\text{O}1\text{s}$ révèle la présence de trois composantes (O-Sn à $530,9 \pm 0,1$ eV, O-C à $532,2 \pm 0,1$ eV et O-H à $533,4 \pm 0,1$ eV) dans la couche $\text{SnO}_2(\text{aq})$ alors que seulement deux composantes (O-Sn à $530,9 \pm 0,1$ eV et O-C à $532,2 \pm 0,1$ eV) sont présentes dans la couche obtenue par voie organique (Figure II.23). Ce résultat indique nettement que les couches minces élaborées par voie organiques sont exemptes de groupements hydroxyles contrairement aux cas des couches élaborées par voie aqueuse qui montrent un taux d'hydratation important.

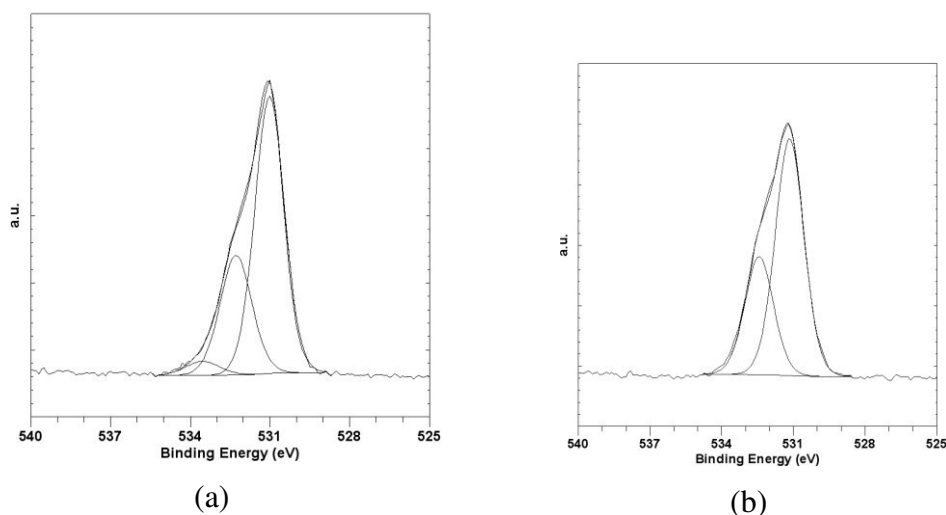


Figure II.23 : Décompositions des pics des photoélectrons $\text{O}1\text{s}$ pour les couches $\text{SnO}_2(\text{aq})$ (a) et $\text{SnO}_2(\text{al})$ (b) recuites à 300°C durant 1h.

L'effet de la température de calcination a été aussi étudié par XPS sur deux échantillons de $\text{SnO}_2(\text{al})$ l'un recuit à $300^\circ\text{C}/1\text{h}$ et l'autre à $500^\circ\text{C}/1\text{h}$. Le tableau II.5 donne la composition atomique de $\text{C}1\text{s}$, $\text{O}1\text{s}$ et $\text{Sn } 3\text{d}_{5/2}$ obtenue pour ces deux échantillons. Les résultats obtenus montrent que le pourcentage des liaisons impliquant le carbone diminue de 37,5% à 13,5%

lorsque la température de recuit passe de 300°C et à 500°C ce qui confirme les résultats d'analyses IR précédemment présentés (Figure II.15). A l'inverse, le taux de liaisons O-Sn et Sn-O augmentent. Dans les deux échantillons, la liaison chimique O-H de l'eau n'est pas détectée suggérant que ces couches sont dépourvues d'eau et que les faibles bandes d'absorption de l'eau (3400 cm^{-1} et 1625 cm^{-1}) observées par FT-IR sur les échantillons ($\text{SnO}_2(\text{al})$) (Figures II.14 et II.15) pourraient être principalement due à l'hydratation de KBr utilisé pour l'élaboration des pastilles IR. Il est à noter que les valeurs des rapports atomiques $\text{O}1\text{s}/\text{Sn}3\text{d}_{5/2}$ obtenues sont inférieures à 2, ce qui confirme la sous stœchiométrie en oxygène et donc la présence de lacunes d'oxygène en surface de la structure cristalline des couches $\text{SnO}_2(\text{al})$. L'augmentation du pourcentage atomique O/Sn avec la température de recuit conduit à une diminution de la sous stœchiométrie de surface et donc à une diminution de la quantité de lacunes oxygènes en surface du matériau.

Tableau II.5 : Compositions chimiques des couches minces $\text{SnO}_2(\text{al})$ calcinées à 300°C et 500° C pendant 1 heure.

Echantillon	(%) liaisons chimiques							% at. O/Sn
	C-C/C-H 285,0 eV	C-O 286,5 eV	C=O 288,8 eV	Sn-O 487,1 eV	O-Sn 530,9 eV	O-C 532,2 eV	O-H (H_2O) 533.4 eV	
300°C/1h	30	5	2,5	21,5	28	13,5	0	1,30
500°C/1h	11	1,5	1,0	30	41	15,5	0	1,37

II.4.4. Mesure d'angle de contact

La mesure de l'angle de contact rend compte du caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface. Les angles de contacts mesurés sur les couches de $\text{SnO}_2(\text{aq})$ et $\text{SnO}_2(\text{al})$ recuites à 300°C/1h, sont donnés sur la figure II.24. Ces résultats montrent que l'angle de contact dépend de la méthode d'élaboration : il est plus important dans le cas de la couches $\text{SnO}_2(\text{al})$ témoignant de la faible quantité des groupements hydroxyles présent à la surface de cette couche comparée à celle de $\text{SnO}_2(\text{aq})$. Ce résultat est parfaitement en accord avec les résultats de l'analyse XPS.

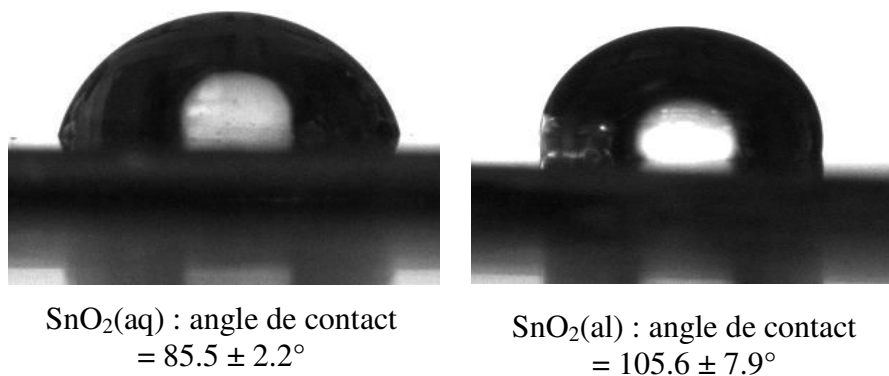


Figure II.24 : Mesures d'angles de contacts sur les films de $\text{SnO}_2(\text{aq})$ et $\text{SnO}_2(\text{al})$ recuits à 300°C/1h.

Conclusion :

Ces différentes analyses physico-chimiques permettent de préciser que les couches minces déposées à partir des 2 sols (aqueux et organiques) conduisent après un recuit d'une heure à 300°C, à l'obtention de dioxyde d'étain cristallisé sous la forme cassitérite. Les principales différences entre les deux couches minces déposées, concernent la taille de grains qui est beaucoup plus faible dans le cas de $\text{SnO}_2(\text{aq})$ et la morphologie des couches. En effet, les couches obtenues à partir du sol alcoolique présentent une structure constituée d'amas de dimensions nanométriques (type nanoarbres) alors que les couches obtenues avec les sols aqueux présentent un film homogène continu à priori de faible porosité. Du point de vue chimique, les deux matériaux présentent des différences notables dans la mesure où $\text{SnO}_2(\text{aq})$ reste fortement hydraté même après recuit, alors que $\text{SnO}_2(\text{al})$ apparaît comme étant quasiment déshydraté.

II.5. Caractérisation des matériaux à base de $\text{SnO}_2\text{-TX}$

En vue de mieux contrôler la microstructure de nos couches sensibles $\text{SnO}_2(\text{al})$, une étude portant sur l'influence de l'ajout de dispersant sur leurs propriétés physico-chimiques a été entreprise. Pour ce faire, des quantités variables du dispersant triton X-100® ont été ajoutées au sol formé préparé par voie alcoolique. Les produits $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}$ obtenus ont été recuits à différentes températures pendant des durées variables.

II.5.1. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge (IR).

Les figures II.25 et II.26 représentent les spectres IR des $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}$ en fonction de la concentration en TX-100 et de la température de recuit respectivement. Sur chacun de ces spectres, on peut distinguer les bandes principales suivantes :

- 1621 cm^{-1} : ν (O-H) de H_2O
- 632 cm^{-1} : ν (O-Sn-O)
- 571 cm^{-1} : ν (Sn-OH)

Aucun effet majeur dû à l'ajout de TX100 n'a été observé sur les spectres de la figure II.25 sauf l'intensité des pics situés vers 1460 cm^{-1} et 1160 cm^{-1} dues aux vibrations (CH_2/CH_3) et celle de la bande large située vers 630 cm^{-1} . Cette bande large se divise en deux pics localisés à 632 cm^{-1} attribué à la vibration de la liaison (O-Sn-O) et à 571 cm^{-1} (Sn-OH), lorsque la température de recuit augmente (figures II.26). L'intensité de cette dernière bande diminue par effet thermique suite à la déshydratation de la surface qui entraîne la disparition des groupements -OH.

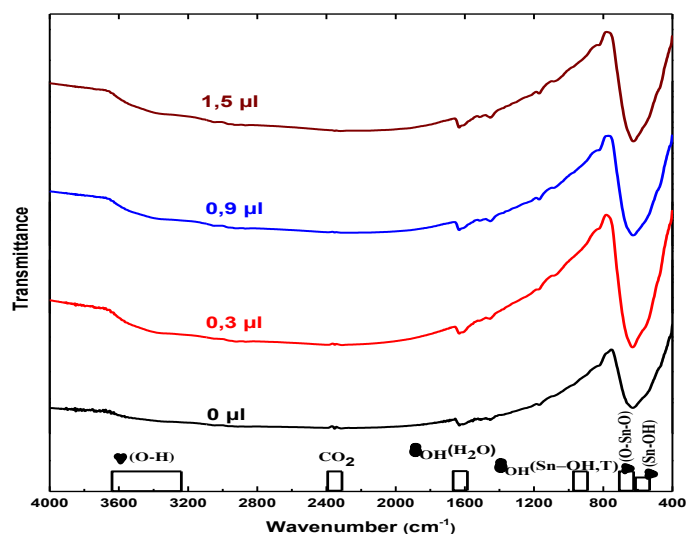


Figure II.25 : Spectres IR des poudres $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}$ recuites à $300^\circ\text{C}/1\text{h}$ en fonction de la quantité de TX-100 ajoutée à 6 g de sol alcoolique.

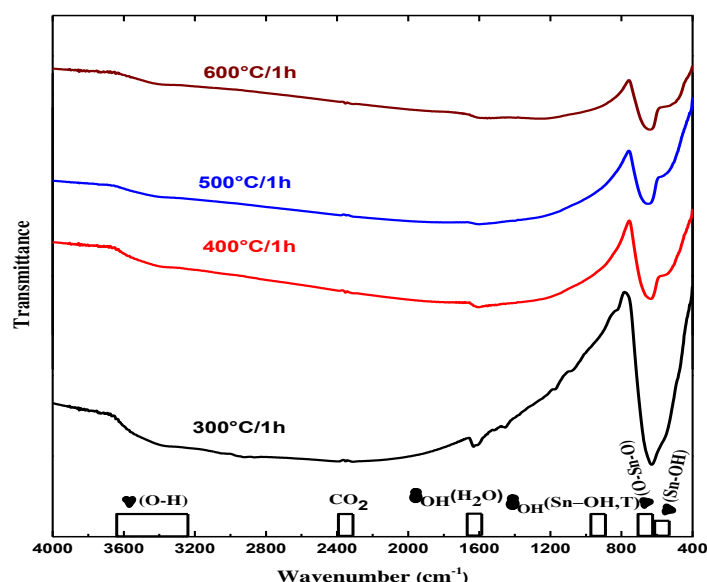


Figure II.26 : Spectres IR des poudres $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{0,3\mu\text{l}}$ recuites pendant 1h à différentes températures.

II.5.2. Etude par diffraction des rayons X

Les échantillons obtenus à partir de sol alcoolique/TX-100 ($\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}$) ont été étudiés par diffraction des rayons X en fonction du volume de TX-100 ajouté à 6g de sol alcoolique, de la température et du temps de recuit (figures II.27 à II.29). Sur tous les spectres, on observe des pics de diffraction bien définis et situés aux mêmes angles de diffraction que ceux de la structure cassitérite (rutile tétragonale) de SnO_2 selon la fiche (JCPD n° 41-1445). Aucune autre phase n'a été détectée témoignant de la pureté cristalline de nos produits.

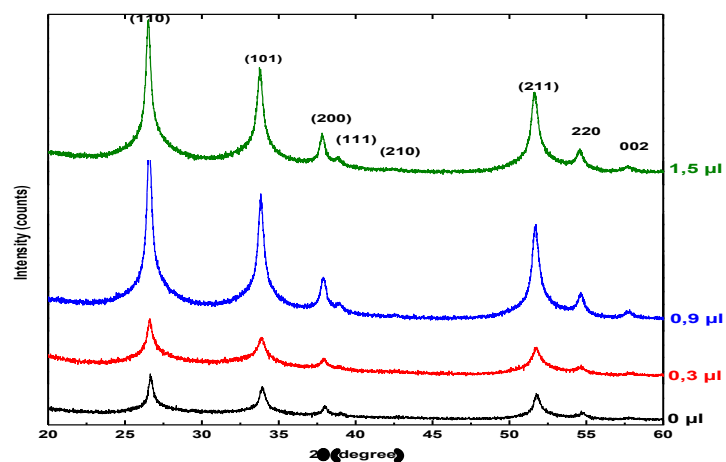


Figure II.27 : Spectres DRX des poudres $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}$ recuites à 300°C /1h en fonction de la quantité de TX-100 ajoutée à 6g de sol alcoolique.

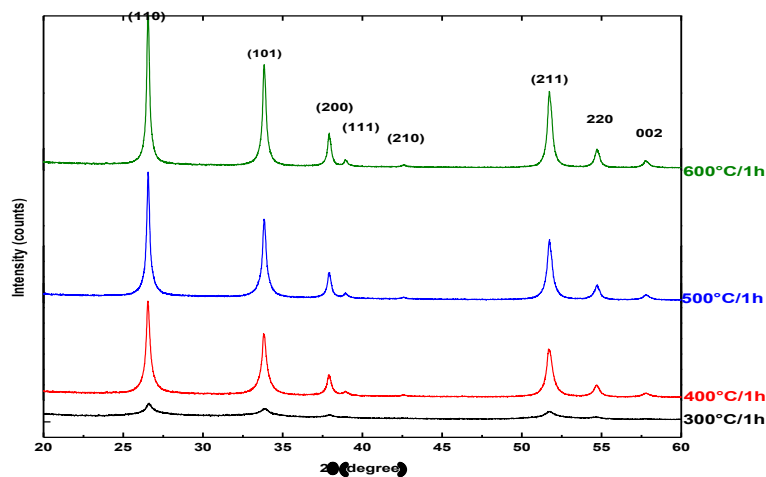


Figure II.28 : Spectres DRX des poudres $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{0.3\mu\text{l}}$ recuites pendant 1h à différentes températures.

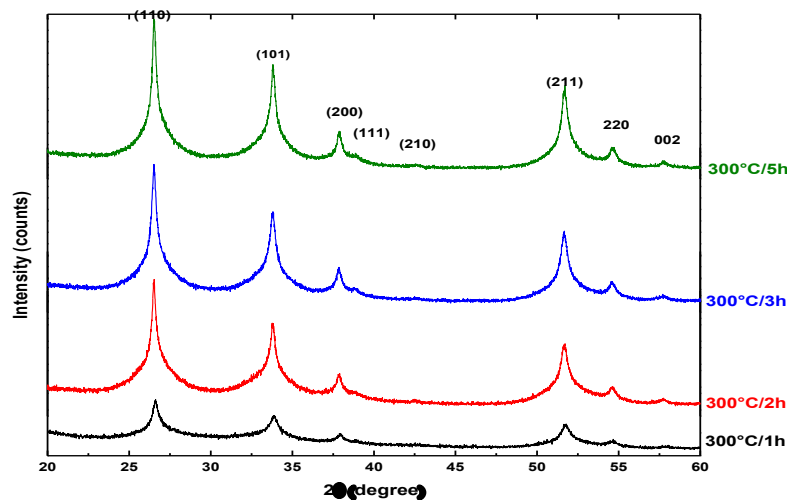


Figure II.29 : Spectres DRX des poudres $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{0.3\mu\text{l}}$ recuites à 300°C en fonction de la durée de recuit

Lorsque l'on compare la taille des cristallites de $\text{SnO}_2(\text{al})$ sans dispersant (17,0 nm) et de $\text{SnO}_2(\text{al})$ avec 0,3 μl de TX100 (11,8 nm) recuits à 300°C pendant 1 heure, on peut remarquer que la présence du TX-100 diminue considérablement la taille de cristallites. Ce résultat concorde avec celui de Jamil Kamal Salem [37] qui a également constaté que la taille des cristallites de ZnO préparées en solution aqueuse, diminue en présence de TX-100. Le tableau II.6 résume l'évolution de la taille des cristallites en fonction de la quantité du dispersant et des conditions du recuit.

De plus, en comparant les intensités des pics majoritaires (110), (101) et (211) de $\text{SnO}_2(\text{al})$ et $\text{SnO}_2(\text{al})$ -TX (Figures II.30 et II.31), nous constatons qu'en présence du dispersant, ces intensités ont presque doublé et que, pour les deux échantillons, elles augmentent avec l'augmentation de la température ou du temps du recuit présageant de l'amélioration de la qualité cristalline de ces produits.

Ces résultats pourront par la suite être corrélés aux propriétés de détection des couches sensibles préparées.

Tableau II.6 : Évolution de la taille des cristallites

Poudre	Taille moyenne des cristallites (nm)
Effet de la quantité de TX-100	
$\text{SnO}_2(\text{al})_{300^\circ\text{C}/1\text{h}}$	17,0
$\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{0,3-300^\circ\text{C}/1\text{h}}$	11,8
$\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{0,9-300^\circ\text{C}/1\text{h}}$	16,8
$\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{1,5-300^\circ\text{C}/1\text{h}}$	16,2
Effet de la température	
$\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{0,3-300^\circ\text{C}/1\text{h}}$	11,8
$\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{0,3-400^\circ\text{C}/1\text{h}}$	23,0
$\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{0,3-500^\circ\text{C}/1\text{h}}$	29,7
$\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{0,3-600^\circ\text{C}/1\text{h}}$	32,2
Effet du temps de recuit	
$\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{0,3-300^\circ\text{C}/2\text{h}}$	15,2
$\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{0,3-300^\circ\text{C}/3\text{h}}$	15,5
$\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{0,3-300^\circ\text{C}/5\text{h}}$	17,7

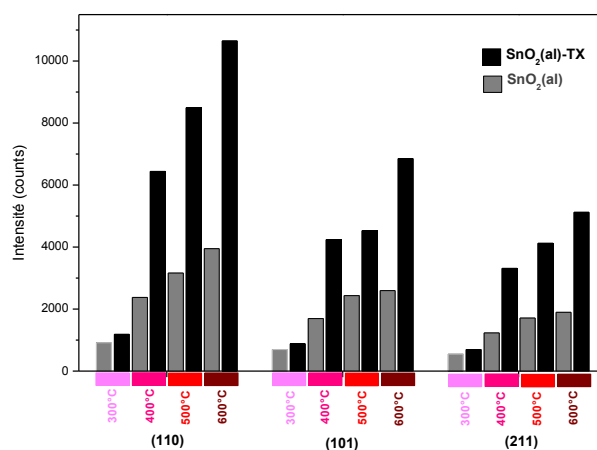


Figure II.30 : Intensité des pics majoritaires (110), (101) et (211) en fonction de la température de recuit.

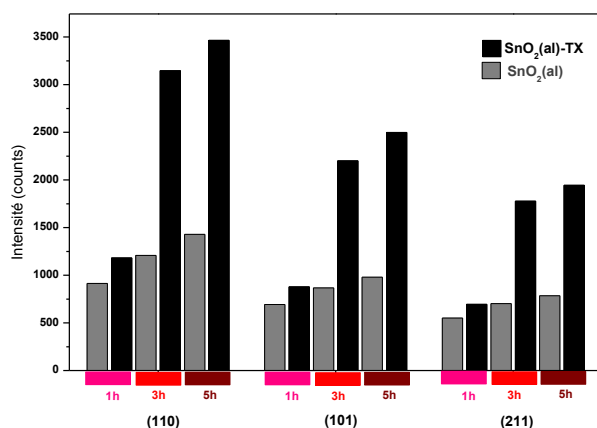


Figure II.31 : Intensité des pics majoritaires (110), (101) et (211) en fonction de la durée de recuit.

II.5.3. Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images MEB de la surface des couches minces SnO₂(al)-TX, recuites à 300°C/1h pour différents volumes de TX-100, sont illustrées sur la figure II.32. L'influence de la quantité de dispersant est bien visible sur ces micrographies. L'ajout d'un faible volume de dispersant TX-100(0,3μl) dans le sol conduit à un dépôt plus rugueux et plus dense (Figure II.32b) que celui de SnO₂(al) sans surfactant (figure II.32a). Cette tendance d'agglomération des nanoparticules augmente avec la concentration en dispersant dans le sol (figure II.32c). La morphologie de la couche se trouve complètement modifiée sous forme de fibres orientées en ajoutant dans le sol une quantité plus importante en dispersant (1,5μl) (figure II.32d). Ce type de morphologie n'a pas été observée dans les couches préparées sans TX-100 et recuites une heure aux températures de 300°C à 500°C, témoignant du rôle du surfactant sur la texture des films SnO₂(al).

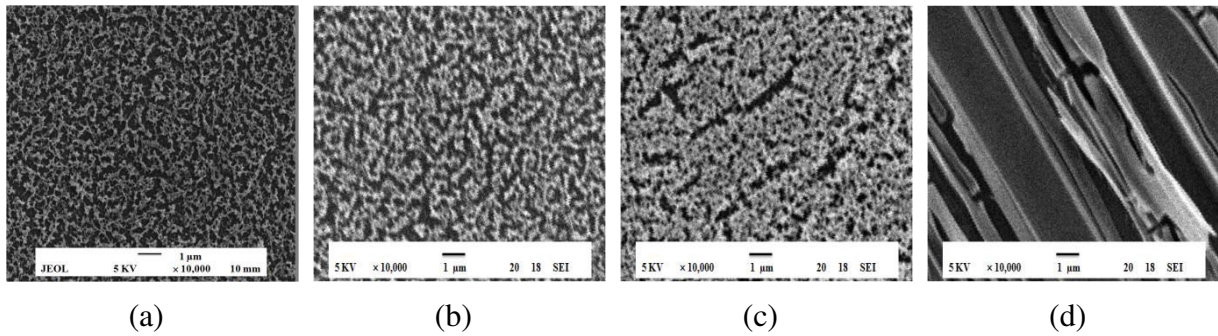


Figure II.32 : Micrographies MEB des couches minces $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}$ recuites $300^\circ\text{C}/1\text{h}$: a) $0\mu\text{l}$, b) $0,3\mu\text{l}$, c) $0,9\mu\text{l}$, d) $1,5\mu\text{l}$.

Les micrographies représentées sur la figure II.33 montrent l'aspect morphologique d'une couche $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{0,3\mu\text{l}}$ recuite à 300°C pendant 1 heure, 3 heures et 5 heures.

La couche recuite à 300°C pendant une heure révèle une nanostructure poreuse (figure II.33a). Le recuit pendant 3 heures se traduit par l'agglomération des grains de SnO_2 pour former des agrégats (figure II.33b) et par la diminution des contacts intergranulaires. Après recuit pendant 5 heures, la morphologie change totalement et ressemble à celle observée pour l'échantillon $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{1,5\mu\text{l}-300^\circ\text{C}/1\text{h}}$ (figure II.33c).

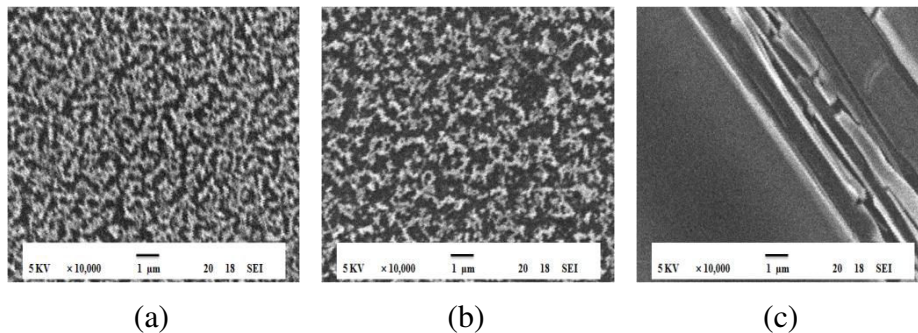


Figure II.33 : Images MEB des couches minces $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{0,3\mu\text{l}}$ recuites à 300°C pendant : a) 1h , b) 3h et c) 5h.

L'image MEB de la figure II.34 montre l'influence de la durée de calcination sur la morphologie de surface de l'échantillon $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{1,5\mu\text{l}}$ recuit à 300°C . L'augmentation de la durée de recuit de 1 heure à 5 heures se traduit par la diminution de la largeur des fibres et par l'augmentation de la porosité de la surface.

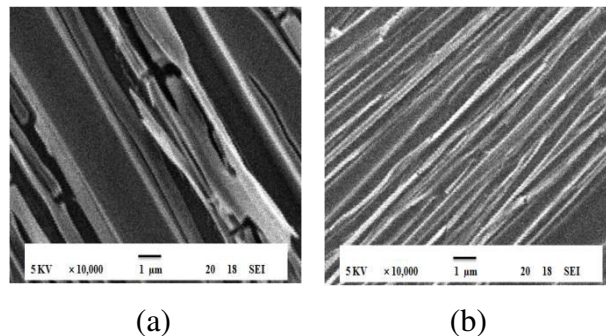


Figure II.34 : $\text{SnO}_2(\text{al})/\text{TX}_{1,5\mu\text{l}}$ 300°C : a) 1h , b) 5h.

De façon plus générale, les caractérisations MEB présentées dans ce paragraphe montrent l'influence du mode d'élaboration. En effet, l'ajout de dispersant, la température et le temps de recuit influent sur la morphologique des couches déposées. L'ajustement de ces paramètres d'élaboration pourra par la suite être corrélé aux propriétés de détection des couches sensibles développées.

II.5.4. Mesure de l'angle de contact

Les angles de contact entre les gouttelettes d'eau et les surfaces des films de $\text{SnO}_2(\text{al})$ avec et sans dispersant, recuits à 300°C pendant 1h sont représentés sur les figures II.35a à II.35c. Ces angles de contacts indiquent un caractère hydrophobe des films de $\text{SnO}_2(\text{al})$ et un comportement hydrophile des couches modifiées qui augmente avec la concentration du surfactant ajouté. Les films $\text{SnO}_2\text{-TX}$ sont plus hydrophiles en raison peut être de la rugosité de surface qui augmente avec la quantité de dispersant.

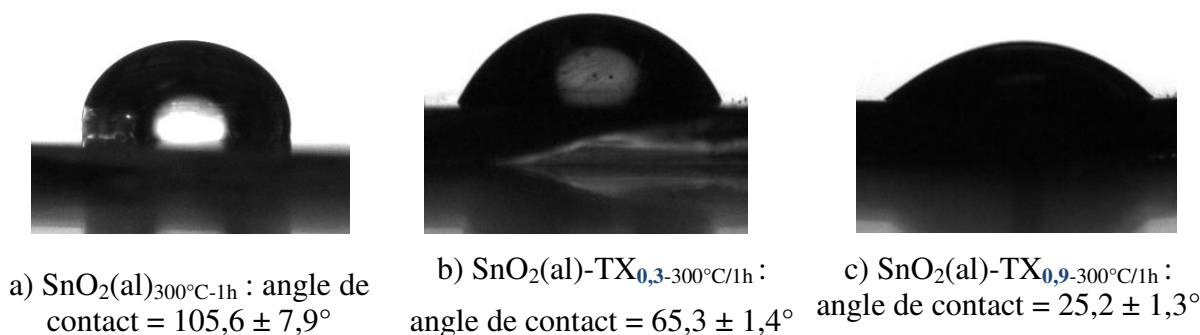


Figure II.35 : Angles de contacts mesurés sur des films de SnO_2 (al) et SnO_2 (al) modifiés par TX-100 déposés sur un substrat isolant en silicium oxydé.

II.6. Conclusion

Deux voies de synthèse ont été mises en œuvre ici pour la réalisation de couches minces de dioxyde d'étain :

- synthèse par voie aqueuse dans laquelle une solution de tétrachlorure d'étain (SnCl_4) est neutralisée par une solution aqueuse d'ammoniaque (NH_3 , H_2O) ;
- synthèse par voie alcoolique (éthanol anhydre) par alcoolyse du tétrachlorure d'étain en présence de triéthylamine. Pour contrôler la texture des couches, des petites quantités de surfactant TX-100, ont été ajoutées au sol obtenu par cette méthode.

Les différentes caractérisations physico-chimiques envisagées sur les matériaux élaborés à partir de ces deux modes de synthèse ont confirmé la formation de dioxyde d'étain de type cassitérite dans les deux cas. En revanche, il a été montré que le mode de synthèse influe nettement sur la taille des cristallites obtenues après recuit et sur le taux d'hydratation de la surface. Globalement, la synthèse par voie alcoolique conduit à des cristallites de tailles plus

importantes que dans le cas d'une synthèse par voie aqueuse, mais le point important qui ressort de ces caractérisations, en comparant les deux voies, porte sur le fait que les surfaces de dioxyde d'étain obtenues par voie alcoolique sont exemptes de groupements hydroxyles à l'inverse des surfaces élaborées par voie aqueuse qui sont fortement hydratées. Signalons également que les caractérisations réalisées par MEB ont montré de grandes différences de morphologie entre les deux types de couches $\text{SnO}_2(\text{al})$ et $\text{SnO}_2(\text{aq})$. Les premières montrent une surface constituées d'amas de forme nanométrique alors que les secondes sont caractérisées par un film continue, uniforme et plus dense.

Au regard de l'objectif de cette étude de thèse, qui, rappelons le, est focalisé sur le développement de couches minces de dioxyde d'étain permettant la détection de composés cibles (ozone et ammoniac) à température ambiante, les résultats présentés dans ce chapitre confirme la possibilité de contrôler les propriétés physico-chimiques des couches déposées et par conséquent leurs performances de détection.

Afin de pouvoir évaluer l'incidence des conditions de synthèse sur les propriétés de détection des gaz, nous allons, dans le chapitre III, tester les différentes couches $\text{SnO}_2(\text{aq})$ et $\text{SnO}_2(\text{al})$ déposées, sous différents flux de polluants à teneurs variables en ozone ou ammoniac. Des corrélations entre les propriétés physicochimiques des couches sensibles et les réponses des capteurs ainsi que les mécanismes de détections de ces deux gaz seront avancées.

Liste des figures du chapitre II :

Figure II.1 : Diagramme charge-pH décrivant le comportement d'un ion solvaté en solution aqueuse.	63
Figure II. 2 : Nombre de ligands de la sphère de coordination de Sn(IV) en fonction du pH.	64
Figure II. 3 : Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes $M(OR)_4$ (milieu neutre, sans catalyseur).	66
Figure II. 4 : Mécanisme d'alcoxylation des alcoxydes métalliques $M(OR)_4$	67
Figure II.5 : Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques $M(OR)_4$	67
Figure II.6 : Mécanisme d'alcooolation des alocoxydes $M(OR)_4$	68
Figure II.7 : Mécanisme d'olation des alcoxydes métalliques $M(OR)_4$	68
Figure II.8 : Principe du dépôt de couches minces par dip-coating.	69
Figure II.9 : Préparation du sol d'étain par voie aqueuse.	71
Figure II.10 : (a) Sol, (b) gel et (c) poudre de SnO_2	72
Figure II.11 : Sol précurseur de SnO_2 et précipité $(C_2H_5)_3NHCl$	73
Figure II.12 : a) Sol d'étain ; b) Gel ; c) Poudre séchée à 60°C/ 12h ; d) poudre calcinée à 300°C/1h de SnO_2 synthétisé par voie alcoolique.	73
Figure II.13 : Formule chimique du Triton X-100® (TX-100).	74
Figure II.14 : Spectres IR des poudres $SnO_2(al)$ en fonction de la température de calcination durant 1h.	75
Figure II.15 : Spectres IR des poudres $SnO_2(al)$ recuites à 300°C en fonction de la durée de calcination.	76
Figure II.16 : Spectres IR des poudres $SnO_2(aq)$ en fonction de la température de calcination pendant 1h.	78
Figure II.17 : Image MEB (coupe transversale) descouches (a) $SnO_2(aq)$ et (b) $SnO_2(al)$	79
Figure II.18 : Caractéristiques morphologiques descouches (a) $SnO_2(aq)$ et (b) $SnO_2(al)$	79
Figure II.19 : Évolution de la morphologie des couches $SnO_2(al)$ en fonction de la température de recuit.	79
Figure II.20 : Comparaison des diffractogrammes de $SnO_2(aq)$ et $SnO_2(al)$ obtenus à 300 °C/1h.	80
Figure II.21 : Diffractogrammes de $SnO_2(al)$ obtenu après 1h de calcination à des températures comprises entre 100°C et 600°C.	81
Figure II.22 : Diffractogrammes des poudres de $SnO_2(al)$ calcinées à 300°C en fonction du temps.	82
Figure II.23 : Décompositions des pics des photoélectrons O1s pour les couches $SnO_2(aq)$ (a) et $SnO_2(al)$ (b) recuites à 300°C durant 1h.	83
Figure II.24 : Mesures d'angles de contact sur les films de $SnO_2(aq)$ et $SnO_2(al)$ recuits à 300°C/1h.	84
Figure II.25 : Spectres IR des poudres $SnO_2(al)$ -TX recuites à 300°C /1h en fonction de la quantité de TX-100 ajoutée à 6 g de sol alcoolique.	86
Figure II.26 : Spectres IR des poudres $SnO_2(al)$ -TX _{0,3µl} recuites pendant 1h à différentes températures.	86
Figure II.27 : Spectres DRX des poudres $SnO_2(al)$ -TX recuites à 300°C /1h en fonction de la quantité de TX-100 ajoutée à 6g de sol alcoolique.	87
Figure II.28 : Spectres DRX des poudres $SnO_2(al)$ -TX _{0,3µl} recuites pendant 1h à différentes températures.	87

Figure II.29 : Spectres DRX des poudres $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{0,3\mu\text{l}}$ recuites à 300°C en fonction de la durée de recuit.....	87
Figure II.30 : Intensité des pics majoritaires (110), (101) et (211) en fonction de la température de recuit.....	89
Figure II.31 : Intensité des pics majoritaires (110), (101) et (211) en fonction de la durée de recuit	89
Figure II.32 : Micrographies MEB des couches minces $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}$ recuites 300°C/1h :.....	90
Figure II.33 : Images MEB des couches minces $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{0,3\mu\text{l}}$ recuites à 300°C pendant :.....	90
Figure II.34 : $\text{SnO}_2(\text{al})/\text{TX}_{1,5\mu\text{l}}$ 300°C : a) 1h , b) 5h.	90
Figure II.35 : Angles de contacts mesurés sur des films de $\text{SnO}_2(\text{al})$ et $\text{SnO}_2(\text{al})$ modifiés par TX-100.	91

Liste des tableaux du chapitre II :

Tableau II.1 : Liste des produits chimiques employés.	71
Tableau II.2 : Principaux nombres d'ondes caractéristiques des oxydes d'étain préparés.	76
Tableau II.3 : Evolution de la taille des cristallites des poudres de SnO_2	82
Tableau II.4 : Composition chimique élémentaires des deux couches minces $\text{SnO}_2(\text{aq})$ et $\text{SnO}_2(\text{al})$ recuites à 300°C pendant 1h.	83
Tableau II.5 : Compositions chimiques des couches minces $\text{SnO}_2(\text{al})$ calcinées à 300°C et 500° C pendant 1 heure.	84
Tableau II.6 : Évolution de la taille des cristallites.....	88

Index des références bibliographiques du chapitre II :

- [1] A. Guinier, Théorie et technique de la radiocristallographie, Editions Dunod, Paris (1956).
- [2] J. Pannetier, *Techniques d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X et de neutrons par les poudres*, Formation permanente du CNRS, Nantes (1995)
- [3] C.J. Brinker, A.J. Hurd, Fundamentals of sol-gel dip-coating, Journal De Physique Iii 4(7) (1994) 1231-1242.
- [4] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, C.S. Ashley, Fundamentals of sol-gel dip coating, Thin Solid Films 201(1) (1991) 97-108.
- [5] H. Dislich, Sol-gel - science, processes and products, Journal of Non-Crystalline Solids 80(1-3) (1986) 115-121.
- [6] Jolivet, J.-P., De la solution à l'oxyde, ed. InterEditions and CNRS.Editions. 1994, Paris.
- [7] D.M. Mattox, Sol-gel derived, air-baked indium and tin oxide-films, Thin Solid Films 204(1) (1991) 25-32.
- [8] Y. Takahashi, Y. Wada, Dip-coating of Sb-doped SnO₂ films by ethanolamine-alkoxide method, Journal of the Electrochemical Society 137(1) (1990) 267-272.
- [9] J.C. Giuntini, W. Granier, J.V. Zanchetta, A. Taha, Sol-gel preparation and transport-properties of a tin oxide, Journal of Materials Science Letters 9(12) (1990) 1383-1388.
- [10] C.D. Feng, Y. Shimizu, M. Egashira, Effect of gas-diffusion process on sensing properties of SnO₂ thin-film sensors in a SiO₂/SnO₂ layer-built structure fabricated by sol-gel process, vol 141, pg 220, (1994), Journal of the Electrochemical Society 141(7) (1994) 1982-1982.
- [11] R.S. Hiratsuka, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, Formation of SnO₂ gels from dispersed sols in aqueous colloidal solutions, Journal of Non-Crystalline Solids 121(1-3) (1990) 76-83.
- [12] P.G. Harrison, A. Guest, Tin oxide surfaces .17. An infrared and thermogravimetric analysis of the thermal dehydration of tin(IV) oxide gel, Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I 83 (1987) 3383-3397.
- [13] S.J.L. Ribeiro, R.S. Hiratsuka, A.M.G. Massabni, M.R. Davolos, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, Study of SnO₂ gels by Eu³⁺ fluorescence spectroscopy, Journal of Non-Crystalline Solids 147 (1992) 162-166.
- [14] A. Hassanzadeh, B. Moazzez, H. Haghgooie, M. Nasseri, M.M. Golzan, H. Sedghi, Synthesis of SnO₂ nanopowders by a sol-gel process using propanol-isopropanol mixture, Central European Journal of Chemistry 6(4) (2008) 651-656.
- [15] B. Orel, U. Lavrencicstangar, Z. Crnjakorel, P. Bukovec, M. Kosec, Structural and ftir spectroscopic studies of gel-xerogel-oxide transitions of SnO₂ and SnO₂-Sb powders and dip-coated films prepared via inorganic sol-gel route, Journal of Non-Crystalline Solids 167(3) (1994) 272-288.
- [16] A. Maddalena, R. Dalmaschio, S. Dire, A. Raccanelli, Electrical-conductivity of tin oxide-films prepared by the sol-gel method, Journal of Non-Crystalline Solids 121(1-3) (1990) 365-369.

- [17] J.P Chatelon, C Terrier, E Bernstein, R Berjoan, J.A Roger, Morphology of SnO₂ thin films obtained by the sol-gel technique, *Thin Solid Films*, Volume 247, Issue 2, 15 July 1994, Pages 162-168.
- [18] D.Z. Wang, S.L. Wen, J. Chen, S.Y. Zhang, F.Q. Li, Microstructure of SnO₂, *Physical Review B* 49(20) (1994) 14282-14285.
- [19] Lahcini Mohammed, Nouvelles voies d'accès aux trialkoxyorganoétains fonctionnels, Jousseau B. (Directeur de thèse); Université de Bordeaux 1, Talence, FRANCE (Université de soutenance).
- [20] D.W. Chu, T. Hamada, K. Kato, Y. Masuda, Growth and electrical properties of ZnO films prepared by chemical bath deposition method, *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science* 206(4) (2009) 718-723.
- [21] A.S. Kamble, R.C. Pawar, J.Y. Patil, S.S. Suryavanshi, P.S. Patil, From nanowires to cubes of CdO: Ethanol gas response, *Journal of Alloys and Compounds* 509(3) (2011) 1035-1039.
- [22] H. Khallaf, G.Y. Chai, O. Lupan, H. Heinrich, S. Park, A. Schulte, L. Chow, Investigation of chemical bath deposition of ZnO thin films using six different complexing agents, *Journal of Physics D-Applied Physics* 42(13) (2009) p135304.
- [23] P. Innocenzi, Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectro-microstructure overview, *Journal of Non-Crystalline Solids* 316(2-3) (2003) 309-319.
- [24] D. Amalric-Popescu, F. Bozon-Verduraz, Infrared studies on SnO₂ and Pd/SnO₂, *Catalysis Today* 70 (2001) 139-154.
- [25] H.A. Avila, J.E. Rodriguez-Paez, Solvent effects in the synthesis process of tin oxide, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355(14-15) (2009) 885-890.
- [26] J.R. Ferraro, *Low-frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, Vol. 74, Plenum Press, New York, 1970.
- [27] R Summitt, N.F Borrelli, Infrared absorption in single crystal stannic oxide, *J. Phys. Chem. Solids*, 26 (1965) 921.
- [28] E.W Thornton, P.G Harrison, Tin oxide surfaces. Part 1. - Surface hydroxyl groups and the chemisorption of carbon dioxide and carbon monoxide on tin(IV) oxide, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 71 (1975) 461-472.
- [29] A Bertoluzza, C Fagnano, M.A Morelli, V Gottardi, M Guglielmi, Raman and infrared spectra on silica gel evolving toward glass, *J. Non-Cryst. Solids*, 48 (1982) 117.
- [30] J.R. Sohn, Nitromethane sensing characteristics of SnO₂ gas sensors and infrared spectroscopic study, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 8(4) (2002) 386-392.
- [31] R.S. Hiratsuka, C.V. Santilli, D.V. Silva, S.H. Pulcinelli, Effect of electrolyte on the gelation and aggregation of SnO₂ colloidal suspensions, *Journal of Non-Crystalline Solids* 147 (1992) 67-73.
- [32] G. Ghiotti, A. Chiorino, X.P. Wei, L. Marchese, A comparative-study of SnO₂ and CrOx/SnO₂ powders - their microstructures and their different response to CO, NO, H₂ and CH₄ atmospheres, *Sensors and Actuators B-Chemical* 7(1-3) (1992) 691-699.
- [33] A. Chiorino, F. Boccuzzi, G. Ghiotti, Surface-chemistry and electronic effects of O₂, NO and NO/O₂ on SnO₂, *Sensors and Actuators B-Chemical* 5(1-4) (1991) 189-192.

- [34] R.T. Presecatan, S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, Drying of SnO₂ hydrogels - effect of the electrolyte, *Journal of Non-Crystalline Solids* 147 (1992) 340-345.
- [35] F. Brehat, B. Wyncke, J.M. Leonard, Y. Dusauroy, Infrared reflectivity spectra of single-crystal cassiterites, *Physics and Chemistry of Minerals* 17(2) (1990) 191-196.
- [36] G. Ghiotti, A. Chiorino, W.X. Pan, Surface-chemistry and electronic effects of H₂ (D₂) on pure SnO₂ and Cr-doped SnO₂, *Sensors and Actuators B-Chemical* 16(1-3) (1993) 367-371.
- [37] Jamil Kamal Salem, Talaat Moussa Hammad, The effect of surfactants on the particle size and optical properties of precipitated ZnO nanoparticles, *Journal of Materials Science and Engineering*, ISSN 1934-8959, USA Dec. 2009, Vol. 3, N°.12 (Serial N°.25).

CHAPITRE III

Élaboration de couches sensibles à base de dioxyde d'étain : application à la détection d'ozone et d'ammoniac à température ambiante.

III.1. Introduction

Le travail proposé dans ce chapitre concerne le développement de couches sensibles à base de dioxyde d'étain permettant la détection de gaz oxydant (l'ozone) et de gaz réducteur (l'ammoniac), à l'état de traces et à température ambiante. Le fait de pouvoir travailler à température ambiante contraste très nettement avec les couches de dioxyde d'étain usuellement utilisées pour l'élaboration de capteurs de gaz fonctionnant pour la plupart à températures élevées (350°C en moyenne).

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre précédent, le procédé sol-gel permet l'élaboration des couches minces de dioxyde d'étain par deux voies de synthèse distinctes : synthèse en milieu organique et synthèse en milieu aqueux. Par conséquent, afin de pouvoir évaluer l'incidence de ces deux voies de synthèse sur les propriétés de détection des gaz, les couches de type $\text{SnO}_2(\text{aq})$ et $\text{SnO}_2(\text{al})$ seront testées sous différents flux de polluants à teneurs variables en ozone ou en ammoniac.

Ce chapitre débute par une présentation des dispositifs expérimentaux utilisés pour la génération d'atmosphères calibrées en O_3 et NH_3 et l'acquisition des réponses électriques des capteurs développés. La présentation des protocoles de tests sous gaz sera également envisagée dans cette partie.

Une seconde partie porte sur la phase d'élaboration des capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain. Seront abordées ici les parties relatives à la fabrication des électrodes support en salle blanche et au dépôt de la couche sensible de dioxyde d'étain sur ces électrodes.

Les deux parties suivantes seront finalement dédiées aux résultats obtenus quant à l'évaluation des performances des couches sensibles pour la détection des deux polluants cibles : l'ozone et l'ammoniac. Les résultats présentés dans chacune des parties porteront en particulier sur les essais d'optimisation des caractéristiques de fonctionnement des couches sensibles. Cette optimisation a été envisagée ici en évaluant l'effet de la température et de la durée du recuit sur l'amélioration des propriétés de détection.

Pour chacun des polluants étudiés, une discussion sur les mécanismes de détection sera finalement envisagée.

III.2. Élaboration des capteurs de gaz

Les capteurs de gaz développés ici sont des dispositifs de type résistifs, c'est-à-dire que leur réponse électrique est obtenue par suivi de l'évolution des propriétés électriques des couches sensibles (résistance ou conductance) en fonction du temps d'analyse ou de la température du matériau sensible. Ceci nécessite donc l'utilisation d'électrodes supportant la couche sensible permettant de mesurer sa résistance électrique. La fabrication de ces électrodes a été sous-traitée en salle blanche (Plateforme MIMENTO – FEMTO ST – Besançon) et les dépôts de couches sensibles ont ensuite été réalisés par procédé dip-coating au laboratoire Chrono-Environnement (UFC – Besançon).

III.2.1. Fabrication des électrodes support

Les microélectrodes utilisées pour cette étude sont de type peignes interdigités. Cette géométrie d'électrode est couramment utilisée dans le domaine des capteurs résistifs à base d'oxyde métalliques. En effet, du fait de la faible conductivité des couches d'oxyde métallique, il est nécessaire de disposer d'électrodes de mesures proches les unes des autres. Ceci, afin de diminuer la résistance électrique entre ces deux points de mesure et pouvoir ainsi envisager des mesures significatives d'évolution de comportement électrique. D'autre part, en tenant compte de la morphologie de type granulaire des couches déposées, le fait de disposer de peignes interdigités et donc d'une grande quantité d'électrodes de mesure, permet de s'affranchir d'éventuelles discontinuités de la couche sensible.

Les électrodes utilisées dans le cadre de ce travail sont fabriquées en salle blanche par un procédé « lift-off ». Ce procédé est employé pour déposer avec une grande précision des métaux comme l'or constituant le matériau des électrodes dans notre cas, sur un wafer de silicium oxydé. Ce procédé comprend deux étapes importantes qui sont : la *photolithographie* et la *pulvérisation cathodique*.

Photolithographie

Cette opération consiste à déposer une résine photosensible en film mince uniforme (de l'ordre de quelques micromètres), fortement adhérente sur des wafers en silicium oxydé SiO_2 . Sous insolation UV, la structure moléculaire de la résine est modifiée et sa solubilité profondément affectée par le rayonnement UV. Il existe deux types de résines :

- i) les résines négatives pour lesquelles le rayonnement ultraviolet entraîne une polymérisation des zones exposées.
- ii) les résines positives pour lesquelles le rayonnement UV entraîne une dégradation des macromolécules.

La figure suivante présente les différentes étapes permettant de réaliser la photolithographie :

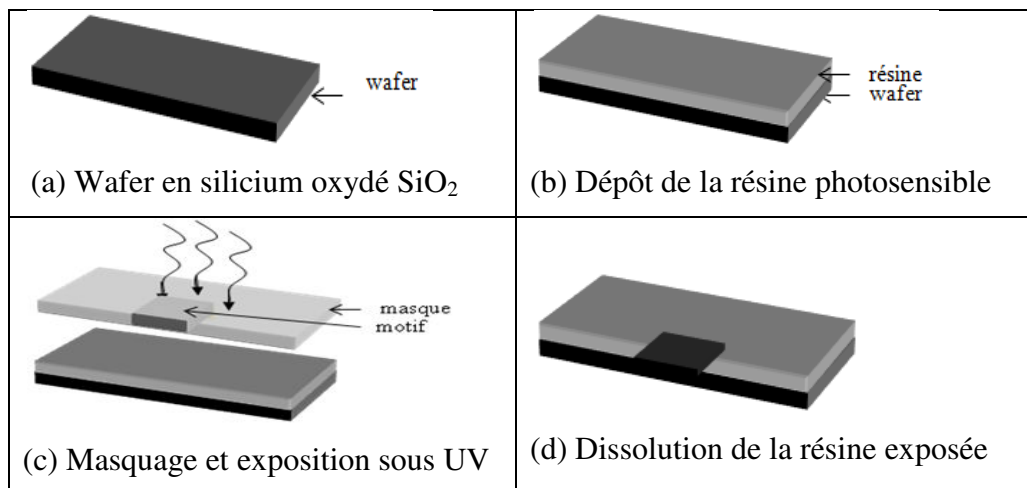


Figure III.1 : Différentes étapes permettant de réaliser la photolithographie

En effet, le dépôt de la résine positive sur le wafer (b) s'effectue par spin-coating au moyen d'une tournette composée d'un système permettant la mise en rotation à grande vitesse du wafer. L'ensemble est recuit sur une plaque chauffante. La résine, visqueuse après son étalement, se solidifie sur le substrat.

Un masque est ensuite positionné précisément à la surface de la résine à l'aide d'un aligneur (c) puis l'ensemble est insolé sous rayonnement UV. Dans ce cas, seule la résine non protégée par le masque est insolée.

Enfin, un révélateur permet de dissoudre la résine qui a été exposée une seule fois aux rayons UV (d).

Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique permettant la synthèse de divers matériaux sous forme de couches minces à partir de la condensation d'une vapeur métallique issue d'une source solide sur un substrat donné.

Les différentes étapes permettant le dépôt d'électrodes métalliques par pulvérisation cathodique sont présentées sur la figure 2 :

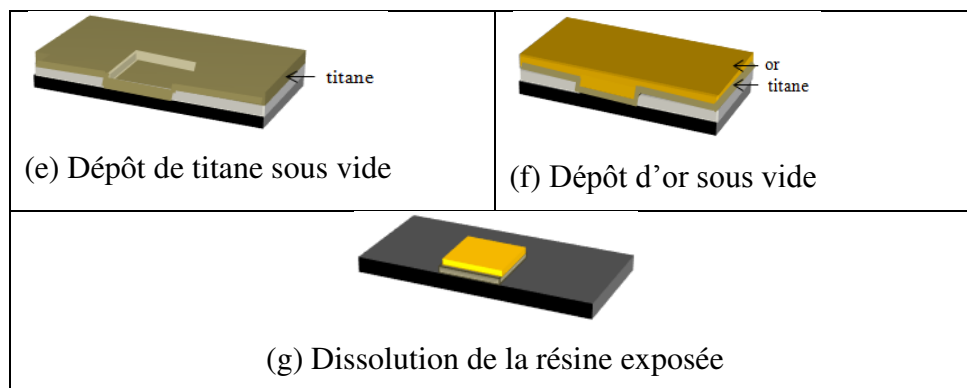


Figure III.2 : Dépôt d'électrodes métalliques par pulvérisation cathodique

Il est bien connu que l'or adhère en général très faiblement sur l'oxyde de silicium. Pour pallier à ce problème, la solution envisagée consiste généralement à déposer au préalable une fine couche de titane (épaisseur : 20 nm), agissant comme un promoteur d'adhésion de l'or (e). Après le dépôt de la couche d'or (f), la dernière étape consiste à dissoudre la résine subsistant en surface du wafer par immersion de l'ensemble dans un mélange de solvants (acétone+alcool) sous ultrasons (g). La dissolution de cette résine provoque l'élimination du métal déposé en sa surface, ne laissant ainsi en surface du wafer que les motifs métalliques recherchés.

La figure III.3 donne une représentation des électrodes développées pour ce travail de thèse. Celles-ci se composent de deux électrodes de (Ti/Au) (épaisseur : 20/150 nm) sous forme de peignes interdigités déposées sur un substrat isolant (35 mm × 13 mm) constitué de silicium oxydé obtenu par croissance d'une couche de silice thermique (SiO_2) de 1,2 μm d'épaisseur en surface de Si. Les doigts des peignes des deux électrodes ont une longueur de 7 mm, une largeur de 50 μm et sont séparés par un intervalle de 50 μm . Ce microsysteme présente une surface de 1 cm^2 disponible pour le dépôt ultérieur de la couche sensible (Figure III.3).

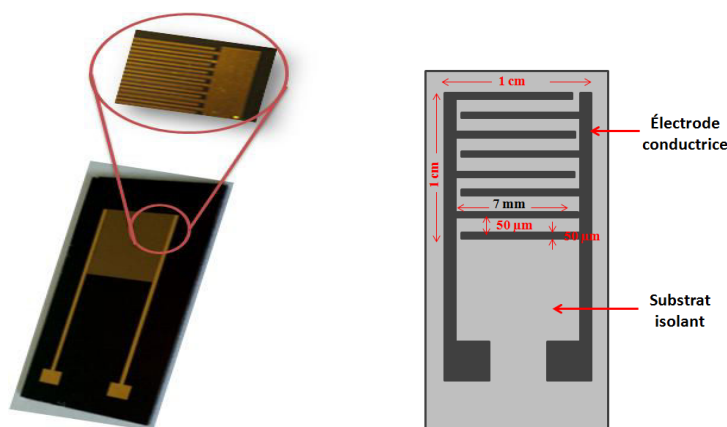


Figure III.3 : Electrodes de mesure en peignes interdigités.

Les électrodes ainsi réalisées permettent donc l'élaboration des capteurs de gaz à base de dioxyde d'étain par dépôt dip-coating d'une couche sensible obtenue à partir du sol d'étain. Bien que l'objectif de ce travail de thèse soit focalisé sur le développement de capteurs de gaz fonctionnant à température ambiante, la compréhension des mécanismes de détection des deux composés cibles nécessite des tests de mesures à température supérieures à l'ambiante. Ces mesures en température ont été réalisées ici en dotant les électrodes d'une résistance de chauffe commerciale (Heraeus[®] MSP 632-s) maintenue au dos du wafer par une colle céramique haute température.

III.2.2. Dépôt de la couche sensible sur les électrodes

Cette étape concerne la conception du capteur de gaz par le dépôt sol du précurseur de SnO_2 sur les électrodes afin d'obtenir une couche sensible de dioxyde d'étain. En effet, ceci est réalisé par la méthode dip-coating qui permet, suivant la vitesse de remontée du substrat, le

dépôt de couches sensibles d'épaisseur contrôlée. Rappelons que dans notre cas, la vitesse de remontée a été fixée à $54,8 \text{ mm.min}^{-1}$. Enfin, la dernière étape consiste en un traitement thermique du film mince déposé, permettant d'une part, d'éliminer les composés organiques et d'autre part de cristalliser et de densifier la couche sensible.

En première approche, la température de recuit a été fixée à 300°C puisque c'est à partir de cette température que le matériau déposé commence à cristalliser (voir analyses DRX en figure II.21 – Chapitre II).

Il est à noter qu'après recuit à 300°C , les épaisseurs des couches déposées sont de l'ordre de 100 nm et comme déjà précisé au chapitre 2, les morphologie des couches $\text{SnO}_2(\text{aq})$ et $\text{SnO}_2(\text{al})$ sont bien distinctes. En effet, les premières sont caractérisées par un film dense et continu alors que les secondes sont plutôt constituées d'amas de matière de tailles nanométriques.

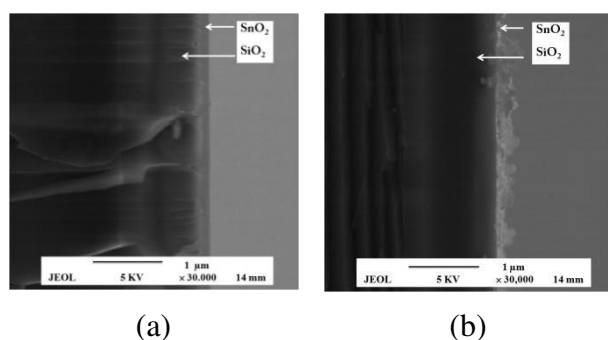


Figure III.4 : Image MEB (coupe transversale) des couches (a) $\text{SnO}_2(\text{aq})$ et (b) $\text{SnO}_2(\text{al})$

III.3. Dispositifs d'acquisition des réponses électriques des capteurs et de génération d'atmosphères calibrées

III.3.1. Acquisition des réponses électriques des capteurs

Les variations de résistance électrique de la couche sensible lors d'une détection de gaz sont mesurées au moyen d'un circuit électrique utilisant un pont diviseur de tension (Figure III.5).

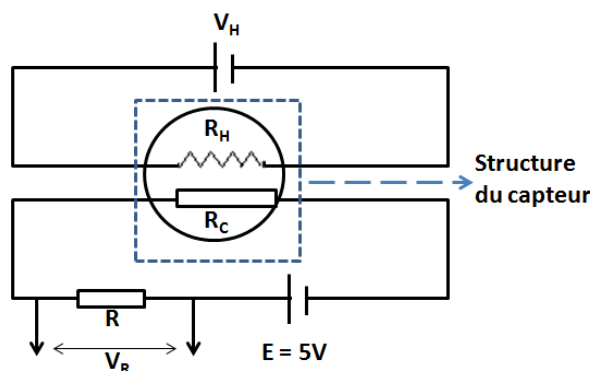


Figure III.5 : Circuit électrique utilisé pour la mesure de la variation de conductance électrique des capteurs de gaz.

Le pont diviseur, dans lequel le capteur est en série avec une résistance de charge R, est alimenté par une tension continue de 5V. La résistance de charge (R) est ajustable grâce au dispositif de mesure et est choisie de manière à être du même ordre de grandeur que la résistance du capteur afin d'avoir la mesure la plus précise possible. La résistance de chauffage intégré (R_H) est utilisée pour contrôler la température de la couche sensible.

A l'aide d'un tel dispositif, la relation liant la variation de la résistance du capteur à la variation de la tension V_R mesurée aux bornes de la résistance de référence (R) est donnée par l'équation suivante :

$$R_C = R \left(\frac{E}{U_R} - 1 \right)$$

R_C : résistance du capteur

R : résistance de référence fixe

E : tension aux bornes du circuit (fixe et imposée à 5V)

U_R : tension aux bornes de la résistance de référence

Lors d'une phase de détection de gaz, l'acquisition de la tension aux bornes de la résistance R est réalisée en continu par l'intermédiaire d'une carte d'acquisition pilotée par un programme Labview® (Figure III.6).

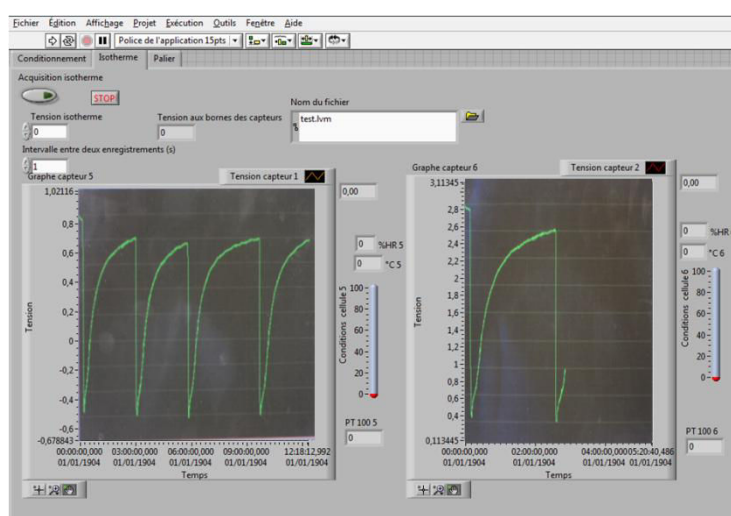


Figure III.6 : Interface Labview développée pour la mesure des réponses électriques des capteurs.

III.3.2. Dispositif de génération d'atmosphères calibrées

L'acquisition d'une réponse électrique de capteur sous flux de polluant (NH_3 ou O_3) nécessite un dispositif expérimental (figures III.7 et III.8) permettant :

- d'exposer dans un premier temps, la surface du capteur à un flux constant d'air pour stabiliser le capteur avant détection ensuite de purger la surface sensible suite à une détection de polluant ;
- d'exposer la surface du capteur à un flux de polluant à teneur constante.

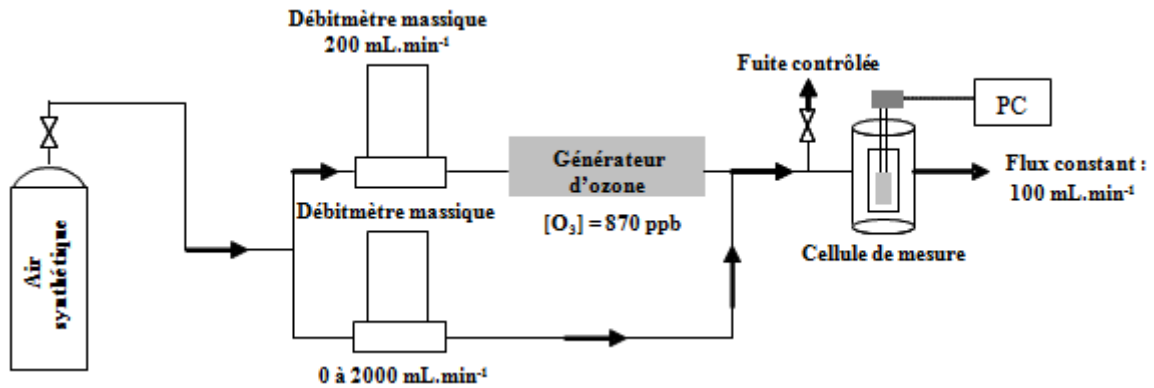


Figure III.7 : Banc de test ozone.

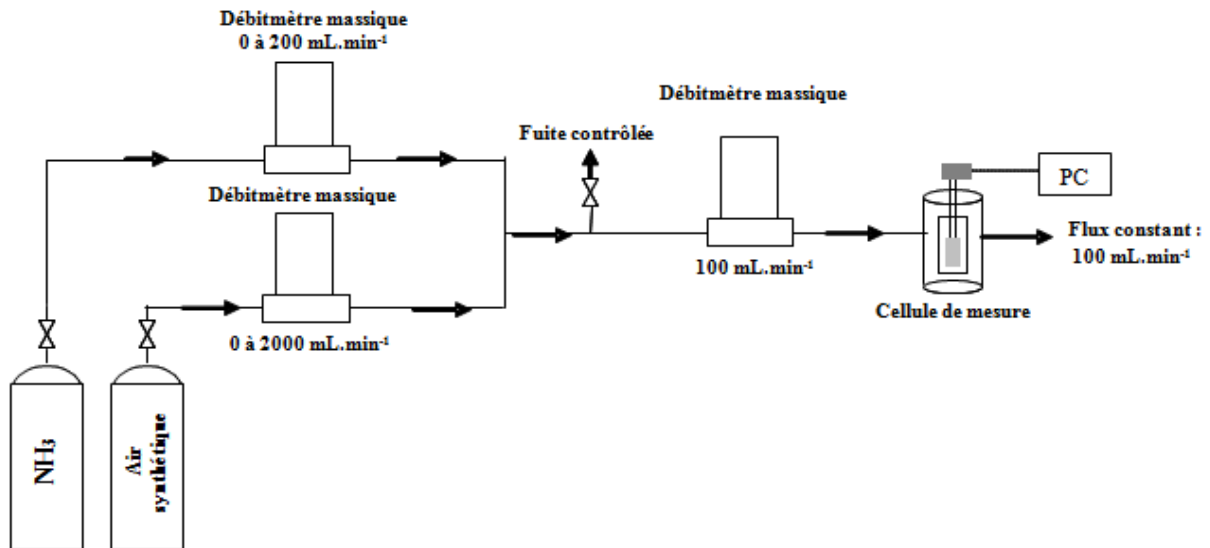


Figure III.8 : Banc de test ammoniac.

Lors des tests sous gaz, chaque capteur est placé dans une cellule en téflon de 300 mL de volume, balayée par un débit de gaz (air ou polluant) constant de 100 mL.min^{-1} (Figure III.9).



Figure III.9 : Cellule de test sous gaz

III.3.3. Procédure expérimentale d'acquisition des réponses électriques

Toutes les expérimentations sous gaz ont été réalisées sous air synthétique comme gaz vecteur. Cet air de synthèse est délivré à partir d'une bouteille certifiée conforme (air «zéro»), caractérisée par une grande pureté et contenant un taux d'humidité inférieur à 3 ppm. Pour cette raison, ce gaz porteur est considéré comme de l'air sec.

L'ammoniac utilisé pour cette étude est un gaz conditionné en bouteille, à teneur certifiée de 100 ppm de polluant dans l'air sec.

L'ozone (O_3) est obtenu à l'aide d'un générateur spécifique (O_3 1000[®]). Ce générateur permet l'obtention d'un flux d'ozone dans l'air à une concentration de $869,76 \pm 2$ ppb, par balayage d'un flux d'air sec à $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ sur une lampe UV. L'irradiation du flux d'air par le rayonnement UV permet la production d'ozone par conversion du dioxygène en trioxygène.

Le débit de gaz de sortie est contrôlé par un débitmètre de sortie permettant, quel que soit le taux de dilution, de conserver un débit constant dans la cellule de mesure. L'excédent est dans ce cas évacué à l'évent.

La méthode d'acquisition du signal de réponse repose simplement dans notre cas sur un suivi des variations de l'évolution de la résistance de la surface sensible portée à une température constante (ambiante ou autre) en fonction du temps. Afin de pouvoir comparer les réponses électriques d'un capteur à un autre, les courbes de réponses électriques sont représentées par le tracé de l'évolution de la résistance relative $R_{\text{gaz}}/R_{\text{air}}$ en fonction du temps. Dans ce cas, R_{air} représente la valeur de la résistance stabilisée sous air avant injection du polluant et R_{gaz} correspond à la résistance du capteur à l'instant t .

Abordons à présent les résultats relatifs à la détection d'ozone et d'ammoniac par les capteurs développés dans cette étude.

Comme il a été signalé précédemment, l'originalité de cette étude portant principalement sur le développement d'une nouvelle voie de synthèse du dioxyde d'étain par voie alcoolique, nous allons, dans les paragraphes suivants, mettre en avant les avantages de cette méthode de synthèse pour la détection de couches sensibles au gaz. A cet effet, les résultats obtenus avec les couches sensibles développées en milieu alcoolique ($\text{SnO}_2(\text{al})$) seront comparés à ceux obtenus avec des couches sensibles développées avec le même précurseur mais en milieu aqueux ($\text{SnO}_2(\text{aq})$).

Pour les deux gaz cibles envisagés, l'ozone et l'ammoniac, les investigations seront identiques. Dans une première approche, la détection de ces deux composés sera envisagée à température ambiante dans le but de confirmer leur possibilité de détection avec les deux types de couches développées. Des essais de détection à températures supérieures à l'ambiante seront ensuite réalisés pour mieux comprendre les mécanismes d'interactions de ces composés avec les surfaces sensibles. Enfin une phase d'optimisation des performances de détection des capteurs sera entreprise en se focalisant principalement sur l'influence de la température et de la durée du recuit des couches déposées par dip-coating.

Pour chaque composé polluant, une proposition de mécanismes réactionnels d'interaction avec les couches sensibles de dioxyde d'étain sera finalement proposée.

III.4. Détection de l'ozone

III.4.1. Détection à température ambiante

Les tests de détection d'ozone ont été réalisés en utilisant les deux types de couches synthétisées $\text{SnO}_2(\text{aq})$ et $\text{SnO}_2(\text{al})$, recuites à 300°C pendant une heure. Après stabilisation des capteurs sous un flux d'air sec (3h), les couches sensibles ont été exposées à un flux d'ozone à 217 ppb pendant une minute. Un rinçage sous air sec est ensuite réalisé afin de recouvrer la réponse initiale des capteurs. Précisons que les expérimentations de détection de l'ozone sont réalisées ici à température ambiante (20°C).

Le choix arbitraire de la concentration de 217 ppb a été motivé suite à des essais préliminaires de détection. En effet, les essais de détection d'ozone à la concentration maximale de 870 ppb délivrée par le générateur ayant conduit à des amplitudes de réponse très élevées et donc à des temps de recouvrement très longs, Afin de réduire les temps de recouvrement de la réponse et pouvoir ainsi enchaîner les expérimentations plus rapidement nous avons opté pour une atmosphère diluée 4 fois (217 ppb).

La détection de 217 ppb avec les couches $\text{SnO}_2(\text{al})$ ont confirmé que des temps d'exposition de 5 minutes sont nécessaires pour obtenir une réponse stable avec une augmentation relative de signal d'environ 160% (figure III.10). Ces conditions expérimentales conduisent à l'obtention d'une réponse électrique élevée mais en contrepartie à un temps de recouvrement important. En prenant en considération ce dernier point et afin de réduire les temps d'expérimentation, les acquisitions de réponses électriques seront par la suite réalisées pour un temps d'exposition du capteur à l'ozone fixé à 1 minute.

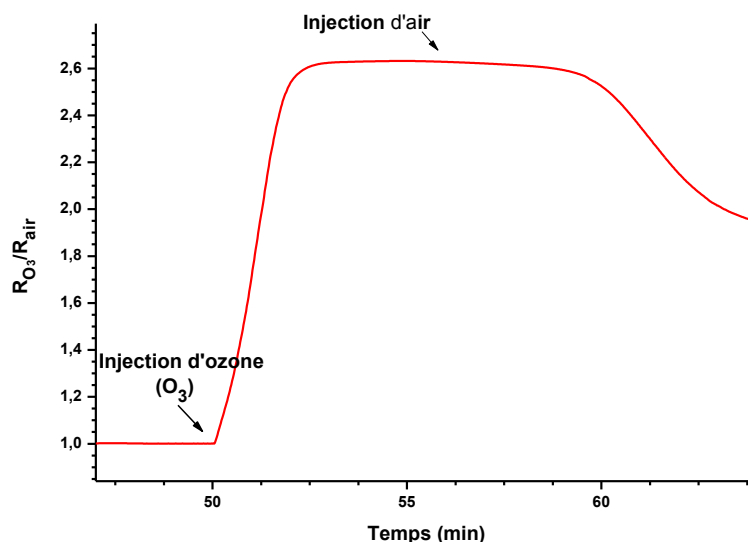


Figure III.10 : Détection d'ozone (217 ppb) à température ambiante par le capteur $\text{SnO}_2(\text{al})$.

L'évaluation des performances de détection du flux d'ozone (217 ppb) par les deux couches sensibles $\text{SnO}_2(\text{al})$ et $\text{SnO}_2(\text{aq})$, recuites à 300°C pendant une heure, est alors réalisé pour un temps d'exposition au polluant fixé à 1 minute.

Les réponses électriques obtenues (Figure III.11) confirment que les deux types de couches sensibles sont sensibles au flux d'ozone. Remarquons néanmoins que l'amplitude relative des réponses électriques est plus importante dans le cas des couches sensibles élaborées à partir

du sol organique. L'augmentation du signal est en effet de l'ordre de 19% pour les couches $\text{SnO}_2(\text{al})$ alors qu'elle n'est que de 6% environ pour les couches $\text{SnO}_2(\text{aq})$. Ces résultats soulignent également la différence de comportement entre les deux couches lors de la phase de désorption du polluant (rinçage sous air). En effet, lors d'une exposition identique à l'ozone, les couches $\text{SnO}_2(\text{al})$ ont un temps de recouvrement élevé par rapport à celles relatives à $\text{SnO}_2(\text{aq})$. Ce résultat peut être expliqué par le fait que les couches $\text{SnO}_2(\text{al})$ sont très poreuses par rapport à celles de $\text{SnO}_2(\text{aq})$ (voir figure II.18 de chapitre II), ce qui permet l'adsorption de O_3 en quantités supérieures par rapport aux couches de type $\text{SnO}_2(\text{aq})$ qui sous formes de films denses et continus présentent une surface de contact plus faible.

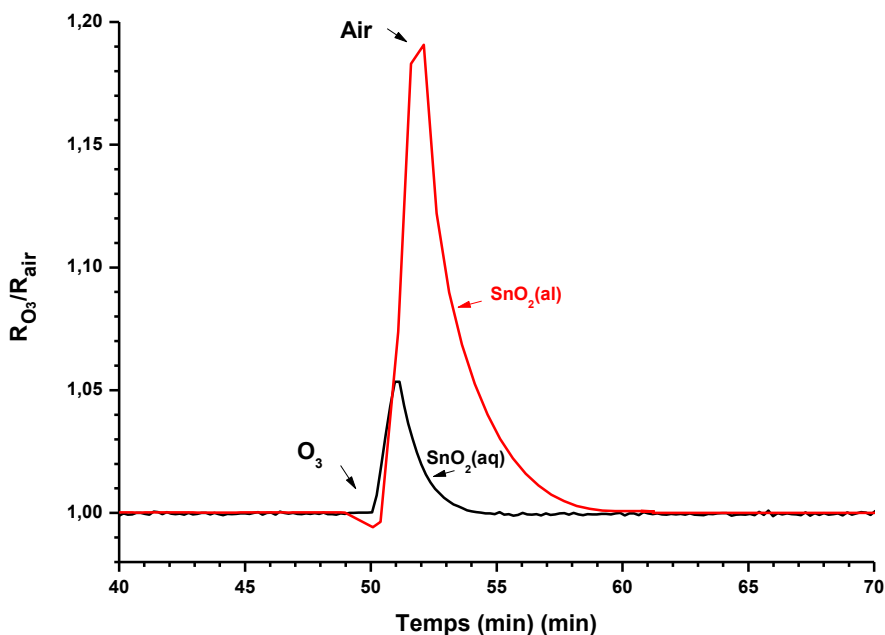


Figure III.11 : Réponses électriques obtenues à température ambiante pour la détection de 217 ppb de O_3 .

Globalement, ces résultats confirment l'importance du mode de synthèse des couches sensibles de SnO_2 sur l'efficacité de détection de l'ozone. La phase suivante a consisté à vérifier la répétabilité à court terme des mesures de détection obtenues avec les deux couches sensibles. Ce point est important dans la mesure où l'ozone possédant des propriétés très oxydantes, il est nécessaire de s'assurer de la stabilité du matériau sensible lors des détections successives de ce composé cible. Dans cet objectif, des détections successives de 217 ppb d'ozone (temps d'exposition : 1 minute) ont été réalisées avec les deux couches sensibles. Les résultats présentés sur la Figure III.12 confirment la répétabilité à court terme des mesures dans le cas de la couche $\text{SnO}_2(\text{al})$, contrairement au cas de la couche $\text{SnO}_2(\text{aq})$ pour laquelle les mesures présentent une augmentation de l'amplitude de la réponse électrique lors de détections successives d'ozone. Il semble donc que les couches $\text{SnO}_2(\text{al})$ présentent une réelle stabilité chimique vis-à-vis de l'ozone alors que les couches $\text{SnO}_2(\text{aq})$ sont probablement chimiquement modifiées.

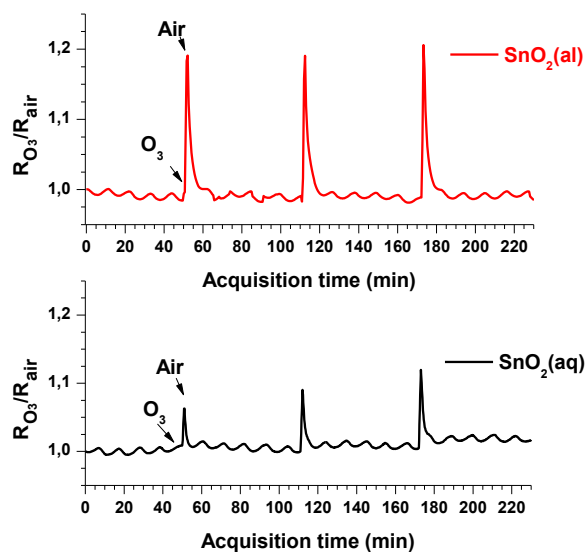


Figure III.12 : Étude de la répétabilité à court terme des réponses à l'ozone par les deux couches sensibles.

Considérant ces derniers résultats, il apparaît clairement que les couches sensibles élaborées par voie alcoolique présentent des avantages indéniables par rapport celles élaborées par voie aqueuse. En effet, à température ambiante, les couches $\text{SnO}_2(\text{al})$ présentent à la fois une stabilité chimique vis-à-vis de l'ozone et une amplitude des réponses électriques bien supérieure à celles obtenues avec les couches $\text{SnO}_2(\text{aq})$. En conséquence, la formulation du sol développée en première partie de cette étude semble conduire à des résultats prometteurs en terme de détection d'ozone à température ambiante. De ce fait, seule l'étude du comportement des couches de type $\text{SnO}_2(\text{al})$ sera envisagée pour la suite de ce travail.

Afin de dégager les conditions optimales d'élaboration et de fonctionnement des capteurs, deux axes d'investigation vont désormais être envisagés :

- étude de l'influence de la température de détection ;
- étude de l'influence des conditions de recuit (température et durée).

III.4.2. Influence de la température de fonctionnement sur la réponse à O_3

Les résultats présentés sur les figures III.10 et III.11 ont confirmé la possibilité de détection d'ozone à température ambiante en utilisant les couches sensibles élaborées par voie alcoolique. Afin de procéder à une caractérisation plus complète du comportement de ces couches sensibles vis-à-vis de l'ozone, une étude de l'influence de la température de fonctionnement des capteurs sur l'efficacité de détection de ce polluant a été entreprise. La détection d'un flux d'ozone de 217 ppb a dans ce cas été réalisée dans les mêmes conditions que précédemment (couches recuites 300°C -1h, 1 minute d'exposition à l'ozone) en portant la surface sensible à des températures comprises entre l'ambiante et 350°C .

Les résultats synthétisés sur la Figure III.13 permettent les constations suivantes :

- les plus fortes amplitudes de réponse sont obtenues pour des températures comprises entre l'ambiante et 100°C ;

- les amplitudes de réponses diminuent ensuite pour des températures de fonctionnement comprises entre 100°C et 200°C ;
- enfin, pour des températures de fonctionnement supérieures à 200°C, on assiste à nouveau à une augmentation de l'amplitude des réponses électriques.

L'interprétation de ce phénomène d'évolution de la sensibilité des capteurs avec la température de surface sensible sera envisagée ultérieurement dans ce chapitre.

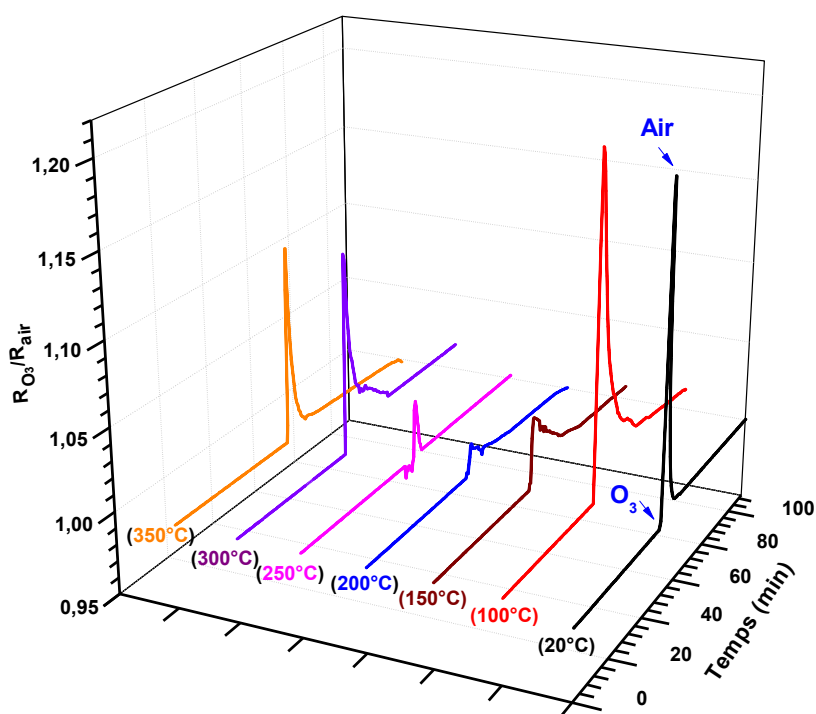


Figure III.13 : Influence de la température de fonctionnement sur la détection d'ozone (217 ppb).

III.4.3. Réponse du capteur en fonction de la concentration en ozone

Le propre d'un capteur de gaz étant de pouvoir discriminer différentes teneurs d'un polluant cible, nous avons vérifié ce point en soumettant une couche sensible $SnO_2(al)$ recuite 1h à 300°C, à un flux d'ozone ($100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) de concentrations comprises entre 58 ppb et 217 ppb. Comme précédemment, les réponses électriques ont été stabilisées sous air avant exposition au composé cible et un rinçage à l'air est effectué entre chaque exposition à l'ozone (figure III.14).

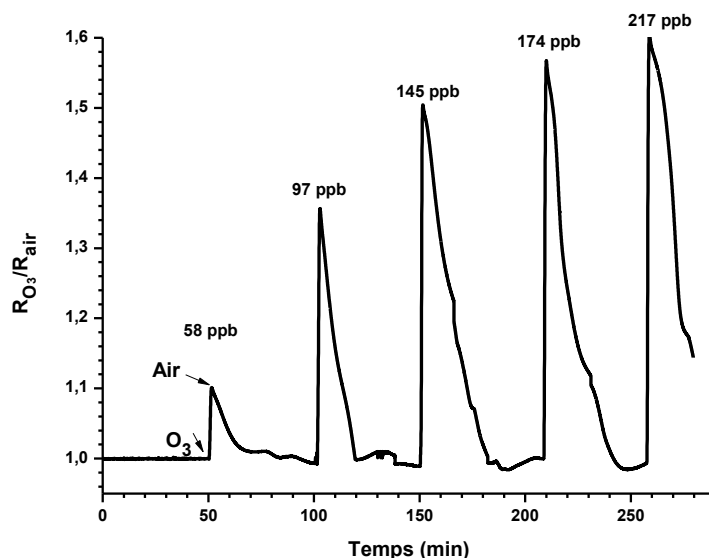


Figure III.14 : Réponse de capteur " $SnO_{2(al)}-300^{\circ}C-1h$ " à différentes concentrations d'ozone.

Ces résultats montrent effectivement que les couches de type $SnO_{2(al)}$ présentent un comportement « capteur » dans la mesure où l'on peut corréler les amplitudes de réponses aux concentrations du composé cible. Signalons de plus que les concentrations minimales détectées ici ne correspondent pas à la limite de détection de ces capteurs. En effet, pour une concentration de 58 ppb, l'amplitude de la réponse électrique obtenue est largement supérieure au bruit de fond de la ligne de base et de ce fait, nous pouvons aisément confirmer que ce type de couches permettra la détection d'ozone à des concentrations bien inférieures à 58 ppb. La raison pour laquelle la détection d'ozone à des concentrations inférieures à 58 ppb n'a pas été réalisée dans le cadre de ce travail est d'ordre purement technique. En effet, le banc de dilution utilisé dans ce cas ne permettait pas d'atteindre des taux de dilution suffisamment élevés du flux initial, pour pouvoir obtenir des teneurs en ozone inférieures à 58 ppb.

Concernant la possibilité de détection d'ozone par les couches $SnO_{2(al)}$, les résultats présentés jusqu'à présent ont confirmé la possibilité d'utiliser ces couches pour l'élaboration de capteurs de gaz. L'étape suivante consistera à optimiser les capteurs développés afin d'améliorer encore leur efficacité de détection de l'ozone. Cette phase d'optimisation a en particulier porté sur l'étude de l'influence des conditions de recuit : température et durée.

III.4.4. Influence de la température de recuit

Concernant l'efficacité de détection des couches de dioxyde d'étain, la littérature mentionne de nombreux résultats montrant l'effet de la microstructure des couches sensibles. L'évolution de la microstructure des couches minces de dioxyde d'étain est fortement liée à la température de cristallisation de ces dernières. Par conséquent, afin d'optimiser les conditions de recuit des couches sensibles, une étude de l'influence de la température de recuit a été réalisée sur les couches $SnO_{2(al)}$.

Initialement fixée à 300°C (température de début de cristallisation), des essais de recuit à des températures plus élevées ont été réalisés toujours dans les mêmes conditions que précédemment, à savoir recuit sous air ambiant pendant une heure.

- Les réponses électriques obtenues pour la détection de 217 ppb d’ozone avec chacune des couches ont montré une nette dépendance du comportement des capteurs à la température de recuit (Figure III.15). Comparées aux couches sensibles recuites à 300°C pour lesquelles l’augmentation du signal est de l’ordre de 20%, les couches recuites à 400°C conduisent aux plus fortes amplitudes de réponses électriques avec une augmentation de signal de 207%. L’augmentation de la température de recuit à 450°C n’améliore pas davantage la sensibilité des capteurs puisque dans ce cas l’augmentation de signal n’est que de 165%. Or, il est bien connu que la sensibilité du capteur SnO₂ augmente lorsque la taille des cristallites diminue [1] (Chapitre I-paragraphe I.3.4). L’augmentation de la taille des cristallites de nos capteurs avec la température de recuit ne peut pas alors être corrélée à l’évolution de la sensibilité observée. D’autres paramètres influents et dépendant également de la température de calcination (taux d’hydratation de la surface, densité des contacts inter-granulaires, sous-stoechiométrie de l’oxyde,...) n’ont pas été étudiés ici [2-4]. Ces paramètres pourraient être à l’origine des variations des réponses électriques enregistrées à température ambiante sur nos couches sensibles.

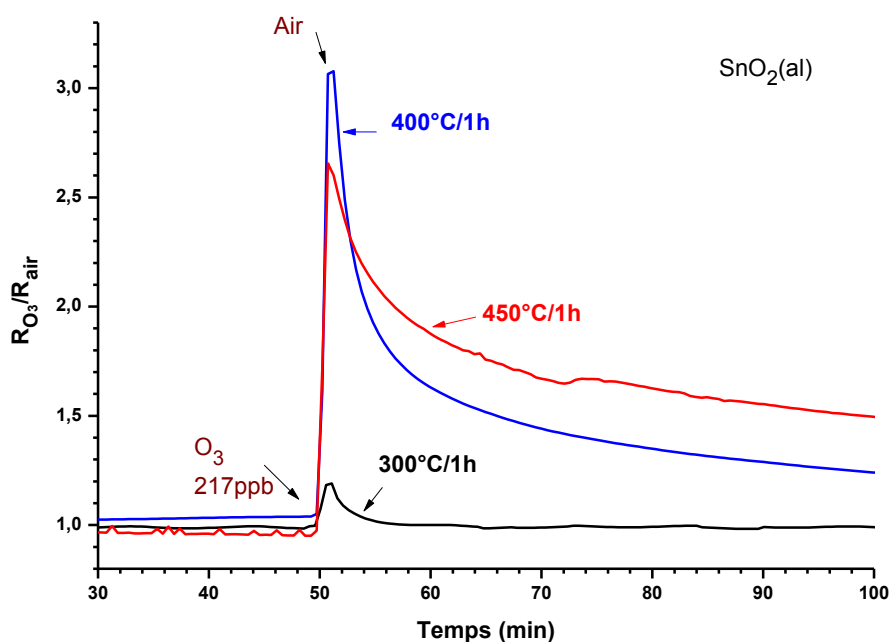


Figure III.15 : Influence de la température de recuit sur la détection d’ozone.

III.4.5. Influence du temps de recuit

Les résultats précédents ayant permis de fixer la température optimale de recuit des couches à 400°C, il est désormais nécessaire d’évaluer l’influence du temps de recuit sur l’efficacité des couches sensibles. Jusqu’à présent, le temps de recuit a été fixé arbitrairement à 1h et pour cette phase d’étude, des temps de recuit de 3h et 5h ont également été envisagés.

L'influence de la durée du recuit pour une température de cristallisation fixée à 400°C a également montré la forte dépendance de la sensibilité des couches sensibles à ce paramètre. Les résultats de détection présentés en figure III.16 montrent qu'un maximum de sensibilité est obtenu pour les couches recuites à 400°C sous air pendant 3h.

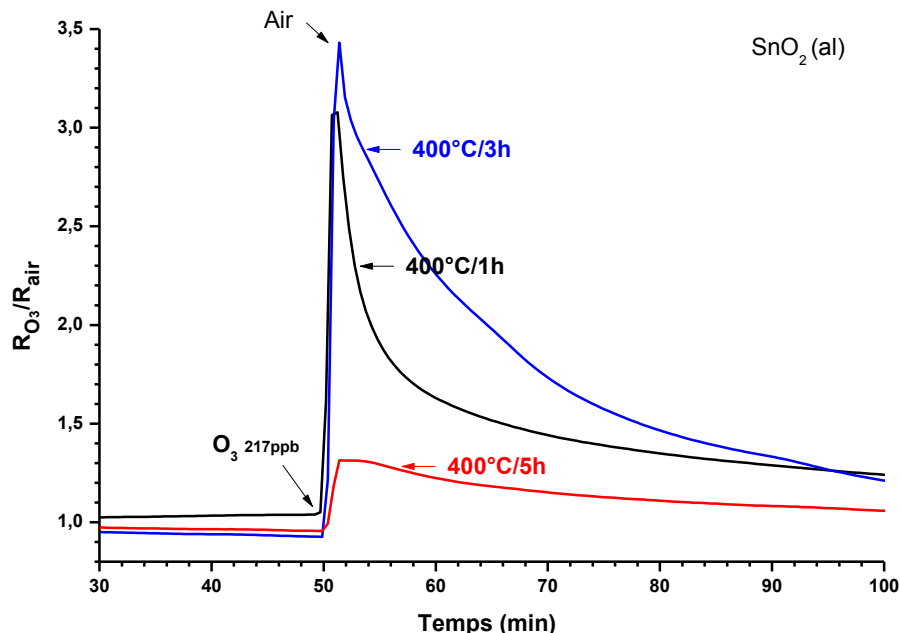


Figure III.16 : Influence de la durée du recuit sur la sensibilité à l'ozone.

Finalement, les différents résultats présentés jusqu'à présent ont permis de fixer les conditions optimales de préparation et de fonctionnement des capteurs. Ces conditions peuvent être résumées comme suit :

- température de recuit : 400°C ;
- durée de recuit : 3h ;
- température de fonctionnement des capteurs : température ambiante.

III.4.6. Discussion

Les analyses physico-chimiques couplées aux tests de détection de l'ozone par les deux types de couches sensibles permettent de confirmer que les caractéristiques physico-chimiques et le comportement électrique des couches sensibles élaborées par procédé sol-gel dépend étroitement de la voie de synthèse du sol. En effet, suivant que ce sol est élaboré par voie aqueuse ou organique (milieu alcoolique), la sensibilité à l'ozone des couches obtenues varie de façon très sensible. Les meilleures sensibilités ont été obtenues dans tous les cas en utilisant les couches de type SnO₂(al). En accord avec la littérature, il est reconnu que le taux d'hydratation du matériau sensible joue un rôle prépondérant dans les processus de détection de composés cibles[5]. Ceci pourrait en partie expliquer les différences de comportement des deux couches sensibles étudiées ici. En effet, les couches SnO₂(al) ont montré des sensibilités à l'ozone supérieures à celles obtenues avec les couches SnO₂(aq) (facteur d'amélioration de l'ordre de 10). Ce point est à corrélérer avec les analyses XPS présentées au chapitre 2 (figure

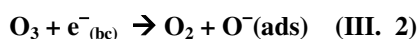
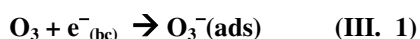
II.23) montrant l'absence de groupements -OH en surface des couches $\text{SnO}_2(\text{al})$, contrairement aux couches $\text{SnO}_2(\text{aq})$ qui elles sont fortement hydratées. Il apparaît donc en accord avec les travaux de Takada et al. [6], qui indiquent que la présence d'eau ou de groupements -OH en surface des couches sensibles ne constitue pas les conditions les plus favorables à la détection de l'ozone.

Le second point à souligner quant à ces résultats concerne l'influence de la température et de la durée de recuit. Concernant les couches $\text{SnO}_2(\text{al})$, un recuit à 400°C pendant 3 heures conduit au meilleurs résultats en terme de sensibilité des couches à l'ozone. Il apparaît ici qu'il est parfois impossible de trouver une corrélation de la sensibilité des couches sensibles à la tailles des cristallites de dioxyde d'étain, puisque les processus de recuit influent également sur les contacts inter-granulaires et la porosité des couches (voir analyses MEB figure II.19 de chapitre II).

Les résultats présentés sur la figure III.13 associés à certains résultats de Korotcenkov et al. [7, 8] permettent la proposition d'un mécanisme réactionnel de détection de l'ozone par les couches de type $\text{SnO}_2(\text{al})$.

Le dioxyde d'étain comme beaucoup d'oxydes métalliques possède la propriété de s'hydrater en atmosphère ambiante. Pour ces types des couches, une hydratation très faible de la surface de dioxyde d'étain est possible. Entre l'ambiante et 100°C , une très faible quantité de groupements -OH subsistent en surface de SnO_2 . De ce fait leur désorption entre l'ambiante et 100°C libère les sites d'adsorption de O_3 . La légère augmentation de la sensibilité entre l'ambiante et 100°C explique la très faible quantité des espèces hydroxylés présentes en surfaces à température ambiante.

A 100°C , tous les sites d'adsorption occupés par les molécules d'eau sont vacants et O_3 peut alors s'adsorber sur ces derniers. On assiste ici à une adsorption dissociative de O_3 . En effet, du fait de la très faible énergie de la liaison O-O dans l'ozone comparée à celle de O_2 (1,1eV contre 5,1eV), c'est principalement l'ozone et non l'oxygène (air du gaz vecteur) qui s'adsorbe à partir de 100°C . Deux schémas peuvent être proposés en s'appuyant sur la bibliographie [8]:



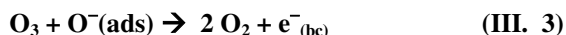
Même si les deux mécanismes sont cités dans la bibliographie, le second semble être le plus probable du fait de la très forte instabilité de l'espèce O_3^- .

Concernant les couches sensibles de $\text{SnO}_2(\text{aq})$, il a été montré précédemment que leurs surfaces étaient très hydroxylées (figure II.16 et figure II.23 – Chapitre II). Donc, pour des températures inférieures à 100°C , peu de sites d'adsorption sont disponibles pour l'ozone. Ce phénomène pourrait expliquer pourquoi la réponse électrique obtenue pour la détection de l'ozone par des couches $\text{SnO}_2(\text{aq})$ est inférieure à celle de $\text{SnO}_2(\text{al})$.

Pour des températures comprises entre 100°C et 200°C , la surface de l'oxyde $\text{SnO}_2(\text{al})$ se recouvre alors de l'espèce O^- (issue de O_3) jusqu'à saturation de tous les sites : on observe dans ce cas une augmentation logique de la résistance du matériau,. En effet, on retrouve ici le comportement normal du dioxyde d'étain qui est un semi-conducteur de type N, qui voit sa résistance augmenter lors de l'interaction avec un gaz oxydant. L'ozone, gaz oxydant, vient dans ce cas se réduire en surface en captant un électron de la bande de conduction du matériau

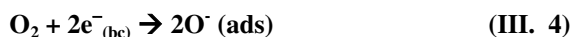
sensible. Il en résulte une diminution de la densité électronique de surface (augmentation de la couche de déplétion) qui se traduit finalement par une augmentation de hauteur de la barrière de potentiel intergranulaire.

Entre 100°C et 200°C, la surface étant totalement saturée en espèces O^- , on peut observer la réaction suivante :



Cette réaction a pour principale conséquence une diminution de la résistance du matériau puisque les électrons libérés sont cédés à la bande de conduction (bc) du matériau sensible.

Entre 200°C et 300°C, les sites d'adsorption étant vacants, ceux-ci sont occupés par des espèces O^- , mais provenant cette fois de l'adsorption dissociative de la molécule de dioxygène (dissociation se déroulant à plus haute température du fait de l'énergie plus élevée de la liaison O-O).



Cette adsorption d'oxygène induit une augmentation de la résistance du matériau du fait de la formation d'une couche de déplétion électronique.

Enfin pour des températures supérieures à 350°C, les espèces O^- (issues de O_2) désorbent de la surface et la résistance diminue. Chaque étape de ce mécanisme est résumée dans la figure III.17 ci après.

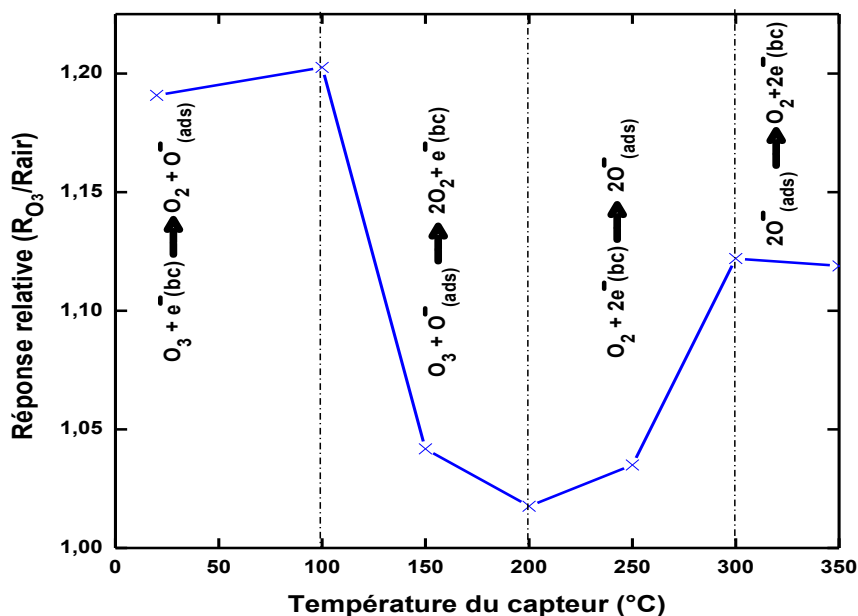


Figure III.17 : Mécanismes d'interaction $O_3/SnO_2(al)$ en fonction de la température du capteur.

Il est à noter qu'à notre connaissance, aucune étude faisant référence à la détection de l'ozone à la température ambiante par des couches sensibles à base de SnO_2 non modifiées n'a été rapportée dans la littérature. Le tableau III.1, regroupant quelques performances de détection

de O₃ par des capteurs à base de SnO₂ sans additif ni dopant, pointe les performances de détection d’ozone par des couches de type SnO₂(al) par rapport aux couches de dioxyde d’étain généralement mentionnées dans la littérature. Outre les faibles concentrations en ozone détectées (58 ppb), le point marquant l’originalité de ce travail par rapport à l’état de l’art concerne surtout le fait que les couches sensibles développées dans le cadre de ce travail fonctionnent à température ambiante. Ce travail a donné lieu à une publication dans la revue « Sensors and Actuators, B: Chemical » - Facteur d’impact : 3.898 [9].

Tableau III.1 : Comparaison de quelques performances de détection d’ozone par des capteurs à base de SnO₂.

Méthode d’élaboration	Épaisseur de la couche (e) et taille de grains (d)	Température optimale du fonctionnement du capteur (°C)	Réponse du capteur	Référence
Sol-gel en milieu alcoolique	e= 100 nm d= 32 nm	ambiante	10 % (58 ppb) 240 % (217 ppb)	[9]
Ablation laser	e=100 nm d= 15 nm	120	3–4×10 ² % (250 ppb)	[5]
Spray pyrolysis (0.2 M SnCl ₄ water solution)	e =30–50 nm d =30–50 nm	300	10 ⁴ % (1 ppm)	[10]
Sputtering radio fréquence RF	e = 300 nm	350	10% (60 ppb)	[11]
Sputtering radio fréquence RF	e = 260 nm	350	100% (135 ppb)	[12]
Couches ioniques (SILD)	e = 20–30 nm d =6–8 nm	320	10 ³ % (1 ppm)	[13]

III.5. Détection de l’ammoniac

Pour toutes les expérimentations de détection de l’ammoniac par les couches sensibles synthétisées précédemment (SnO₂(al) et SnO₂(aq)), l’acquisition des réponses électriques des capteurs est réalisée comme suit :

- le capteur est maintenu sous flux d’air synthétique durant 3h afin d’obtenir une résistance électrique stable ;
- le capteur est ensuite exposé à 100 ppm d’ammoniac pendant 30 minutes ;
- un rinçage sous air sec est finalement réalisé après détection du polluant pour recouvrer la ligne de base de la réponse électrique.

Les résultats de détection présentés dans ce paragraphe sont obtenus pour des températures de couche sensible comprises entre l'ambiante et 350°C, sous un flux de 100 mL.min⁻¹.

Remarque : En s'appuyant sur les conclusions obtenues précédemment pour l'étude de la détection d'ozone, le cheminement scientifique adopté pour l'étude de la détection de l'ammoniac sera différent. En effet les résultats du paragraphe précédent ont montré la forte dépendance des performances des capteurs aux conditions de recuit des couches sensibles. Par conséquent, la chronologie de l'étude envisagée pour l'ammoniac suivra les étapes suivantes :

- étude de l'influence de la température de recuit ;
- étude de l'influence de la durée du recuit ;
- comparaison des performances de détection d'ammoniac par les deux couches SnO₂(al) et SnO₂(aq) ;
- étude de la réponse du capteur SnO₂(al) en fonction de la concentration en ammoniac.

Ce cheminement scientifique permet au final d'évaluer les performances de détection d'ammoniac à diverses concentrations en utilisant une couche préalablement optimisée.

III.5.1. Influence de la température de recuit

Rappelons que pour des températures de travail supérieures à 150°C, la réaction d'oxydation de l'ammoniac avec les espèces oxygénées (O₂⁻, O⁻, OH⁻, O²⁻, ...) adsorbées en surface de SnO₂ (S.C type N) entraîne une chute de la résistance électrique de la couche sensible, alors qu'à température ambiante, un comportement inverse a été observé sur le même matériau [Sipra Choudhury et al. [14] et Betty et al. [15]]. Dans ce cas, la résistance de SnO₂ augmente lors de l'adsorption de NH₃ suite à la diminution de la mobilité des porteurs de charges (chap I- paragraphe I.5.2.3).

Afin de déterminer quelle est la température de recuit conduisant aux meilleures caractéristiques de fonctionnement de la couche SnO₂(al), des recuits de la couche sensible à 300°C et 400°C, ont été réalisés pendant une 1 heure. Les courbes de réponses de détection de l'ammoniac (100 ppm) à température ambiante obtenues avec chacune de ces couches sont résumées sur la figure III.18.

Pour chaque couche sensible, il est observé une augmentation de la résistance électrique lors de l'exposition à 100 ppm d'ammoniac, avec un recouvrement plus ou moins rapide selon les températures de recuit.

Contrairement au cas de la détection d'ozone, l'augmentation de la température de recuit n'induit pas d'amélioration de la sensibilité des capteurs. En effet, le capteur recuit pendant 1 heure à 300°C montre une augmentation relative de l'amplitude de réponse de l'ordre de 120%, bien supérieure à celle obtenue avec la couche recuite à 400°C (8 %).

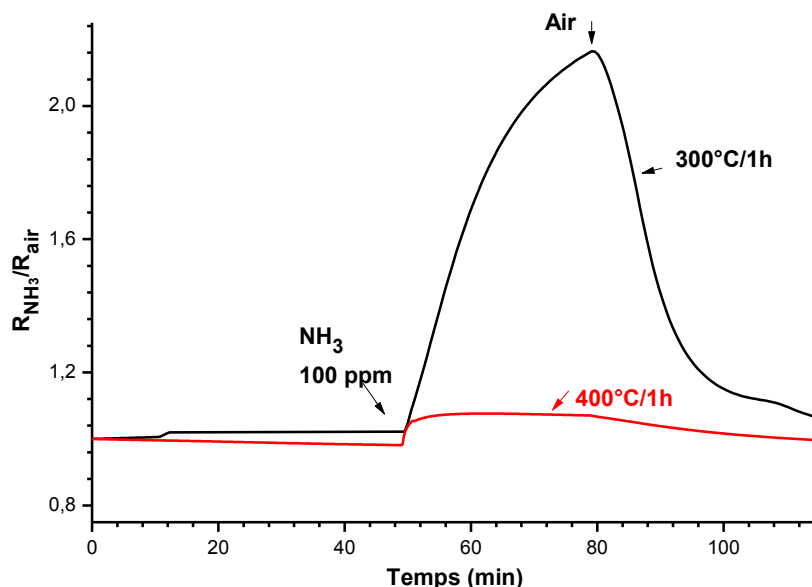


Figure III.18 : Influence de la température de recuit sur la détection d'ammoniac.

Ce résultat semble être en corrélation avec la densité des films, l'inverse de la taille des cristallites et la stœchiométrie des couches sensibles [16]. En fait :

- l'analyse morphologique des surfaces a révélé que les films sont granulaires relativement denses à basse température (300°C). De plus, les contacts inter-granulaires de la couche SnO₂ recuite à 300°C semblent plus importants que ceux de la couche traitée thermiquement à 400°C, ceci est dû probablement à l'élimination des produits organiques (voir figure II.19 de chapitre II) ;
- les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres SnO₂(al) recuites à 300°C et 400°C pendant 1h (voir figure II.21 du chapitre II), ont montré que la taille moyenne des cristallites, calculée en appliquant la formule de Scherrer, augmentait de 17,0 à 26,3 nm pour les échantillons recuits à 300°C et 400°C respectivement. Cette évolution en accord avec les données de la littérature [1, 17];
- la réponse électrique des films polycristallins SnO₂ dépend également de la non-stœchiométrie du film [15]. Comme déjà mentionné dans le deuxième chapitre, l'analyse XPS montre que les couches minces de SnO₂ (al) sont sous- stœchiométriques, les rapports atomiques O_{1s}/Sn_{3d5/2} sont inférieurs à 2 et que l'écart à la stœchiométrie diminue en fonction de la température de recuit, il passe de 1.30 à 300°C à 1.37 à 500°C, indiquant la que la concentration en lacunes d'oxygène en surface de la structure cristalline de la couche SnO₂ est plus grande à basse température.

Il est également intéressant de rappeler que les groupements -OH n'ont pas été mis en évidence sur les couches SnO₂(al) suggérant que les sites d'adsorption potentiels de l'ammoniac sont libres à la température ambiante.

D'autre part, la montée et la chute rapides des réponses de SnO₂ lors de l'injection de NH₃ et de l'air respectivement suggèrent que les molécules d'ammoniac sont faiblement adsorbées en surface de SnO₂ à température ambiante. En effet, la molécule d'ammoniac, dont l'énergie de

liaison N-H ($E_{\text{N-H}} = 93 \text{ kcal mol}^{-1}$) est plus grande que celle de l'interaction d'un atome d'hydrogène de NH_3 avec un oxygène de la surface de SnO_2 ($E_{\text{N-H-O}} = 5 \text{ kcal mol}^{-1}$), peut être faiblement lié à la surface par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène [18], ce qui explique la désorption rapide à température ambiante de NH_3 lors du rinçage sous air.

Ces résultats ayant montré que les couches $\text{SnO}_2(\text{al})$ les plus sensibles sont celles obtenues avec un recuit à 300°C , toutes les expériences qui suivent seront réalisées avec des couches sensibles recuites à 300°C .

III.5.2. Influence du temps de recuit

Pour définir, l'influence de la durée du recuit sur la réponse de capteurs $\text{SnO}_2(\text{al})$ à 100 ppm de NH_3 , des études à température ambiante ont été effectuées sur les couches de SnO_2 recuites sous air à 300°C pendant différentes durées (figure III.19). Suite à cette étude une augmentation de la réponse relative de 230% est obtenue pour les couches recuites pendant 3h alors que les couches recuites pendant 1h et 5h n'ont conduit qu'à des augmentations relatives de 115% et 14% respectivement.

La diminution de la réponse en augmentant la durée de recuit de 1 à 3h serait imputable à la croissance de la taille des cristallites de SnO_2 (Figure III.20). Cependant, l'augmentation du temps de recuit de 3 à 5h provoque une diminution de la taille des cristallites du matériau et induit une augmentation de la réponse électrique. Ce résultat confirme bien que la simple prise en compte de l'évolution de la taille des grains ne permet pas d'expliquer précisément l'évolution de la sensibilité des couches sensibles à l'ammoniac. L'étude réalisée ici ne suffit donc pas à proposer une explication rigoureuse et argumentée de l'évolution de la sensibilité des couches à l'ammoniac. Pour des raisons de temps, les investigations n'ont pu être poussées davantage dans la recherche d'autres paramètres influents. Retenons simplement pour la suite de cette étude que les couches recuites à 300°C pendant 3h conduisent aux meilleurs résultats de détection et seront pour cette raison utilisées pour la suite de l'étude.

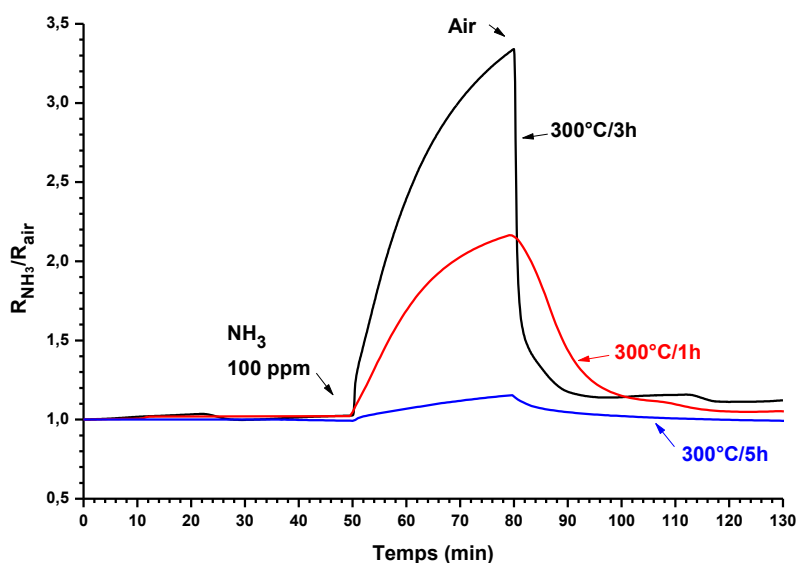


Figure III.19 : Influence de la durée du recuit à 300°C sur la détection d'ammoniac (100 ppm).

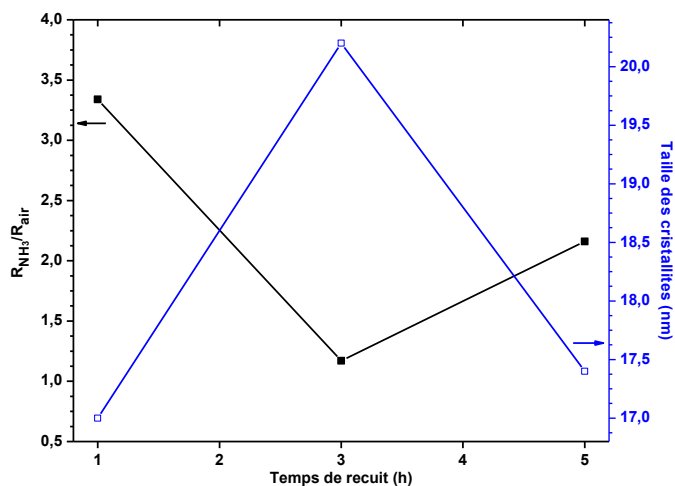


Figure III.20 : Performances de détection à température ambiante des capteurs $SnO_2(al)$ traités à 300 °C pendant 1, 3 et 5h en fonction de la taille des cristallites.

Il est aussi intéressant de noter que le temps de recouvrement le plus court est obtenu pour les couches recuites 3h comparé aux couches recuites à la même température pendant 1h et 5h.

III.5.3. Influence de la température de travail

Afin de déterminer la température optimale de fonctionnement des capteurs et pour mieux comprendre les mécanismes d'interaction NH_3/SnO_2 , l'étude de l'influence de la température de la couche sensible sur l'efficacité de la détection de 100 ppm d'ammoniac a été envisagée. A cet effet, toutes les couches sensibles utilisées ont été recuites à 300°C pendant 3h et les températures de fonctionnement des capteurs ont été choisies entre l'ambiante et 350°C.

Les résultats rassemblés sur les figures III.21a et III.21b, montrent que la résistance relative augmente ou diminue en fonction de la température du capteur. A des températures comprises entre 20°C et 150°C la résistance diminue. À 150°C, aucune variation perceptible de la résistance n'a été détectée. À des températures supérieures à 200°C, la réponse est inversée et la résistance diminue.

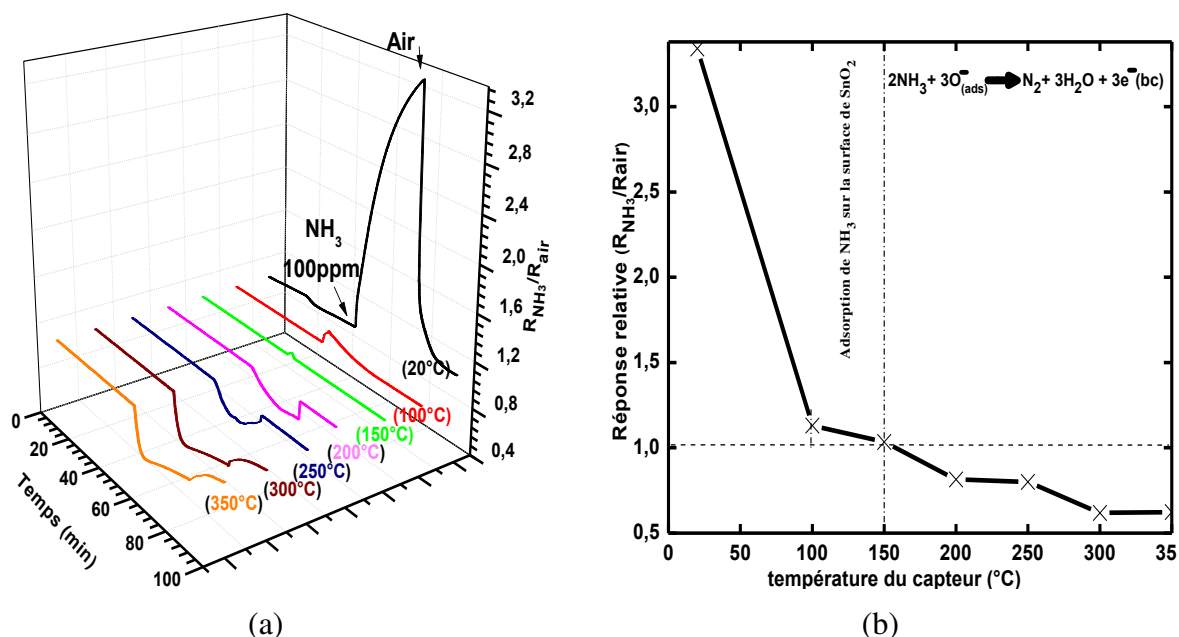


Figure III.21 (a&b) : Influence de la température de fonctionnement sur la détection d'ammoniac (100 ppm).

L'ammoniac peut interagir avec la surface de dioxyde d'étain par plusieurs processus réactionnels :

- au dessous de 150°C, le semi-conducteur a montré une augmentation de la résistance, ce qui indique qu'un processus de réduction a lieu. Ce phénomène de réduction paraît d'autant plus marqué que la température est proche de l'ambiante;
- au dessus de 150°C, le processus d'oxydation attendue a été observé et la résistance diminue.

Une interprétation de ce phénomène d'évolution de la sensibilité avec la température de surface sensible sera envisagée ultérieurement dans la partie discussion (paragraphe III.5.6).

La réponse plus élevée obtenue à la température ambiante combinée avec un faible temps de recouvrement représentent un résultat original comparé aux résultats de la littérature puisque jusqu'à présent aucun capteur à base de dioxyde d'étain n'avait permis la détection de l'ammoniac à température ambiante de façon aussi efficace.

III.5.4. Répétabilité à court terme du capteur

La figure III.22 résume les résultats obtenus pour plusieurs détections successives de 100 ppm de NH_3 par un capteur à base de couche mince $SnO_2(al)$ à température ambiante. Il apparaît clairement ici que les réponses électriques sous NH_3 sont complètement réversibles, ce qui laisse augurer d'une possible utilisation de ces couches sensibles pour l'élaboration de capteurs sensibles à l'ammoniac.

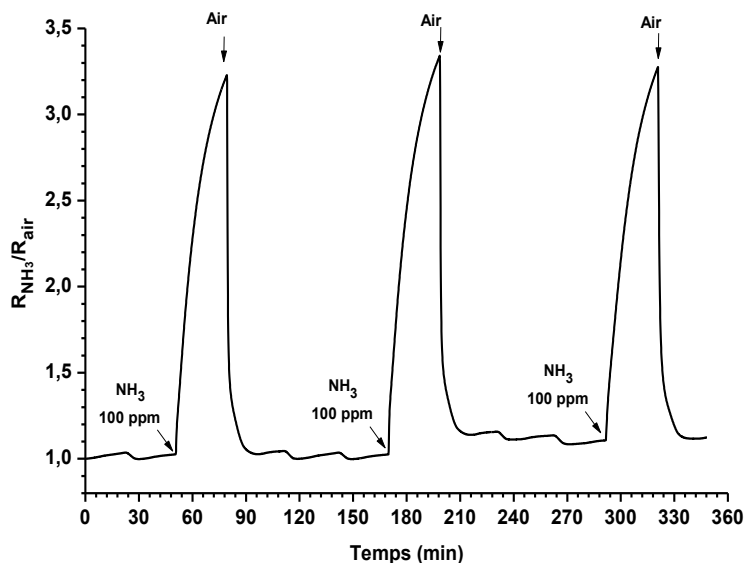


Figure III.22 : Répétabilité à court terme des réponses électriques obtenues pour la détection d'ammoniac (100 ppm).

III.5.5. Influence de la concentration en NH_3 sur les réponses électriques

Afin de valider l'utilisation des couches $\text{SnO}_2(\text{al})$ pour l'élaboration de capteurs sensibles à l'ammoniac, la détection de ce composé cible à différentes concentrations a été réalisée. Rappelons qu'un capteur de gaz efficace doit pouvoir discriminer pour un composé cible donné, différentes concentrations proches l'une de l'autre. Les réponses électriques obtenues pour des concentrations d'ammoniac comprises entre 5 et 100 ppm sont rassemblées sur la figure III.23.

Les résultats obtenus confirment que les réponses électriques de détection de l'ammoniac sont réversibles et proportionnelles à la concentration de ce dernier. La concentration minimale détectée avec les couches sensibles de type $\text{SnO}_2(\text{al})$ est de l'ordre de 5 ppm. Cette sensibilité obtenue à température ambiante est intéressante dans l'optique du développement de capteurs spécifique d'ammoniac. Ceci du fait que ces dispositifs seront susceptibles d'atteindre des concentrations inférieures au seuil de détection olfactif (16,7 ppm).

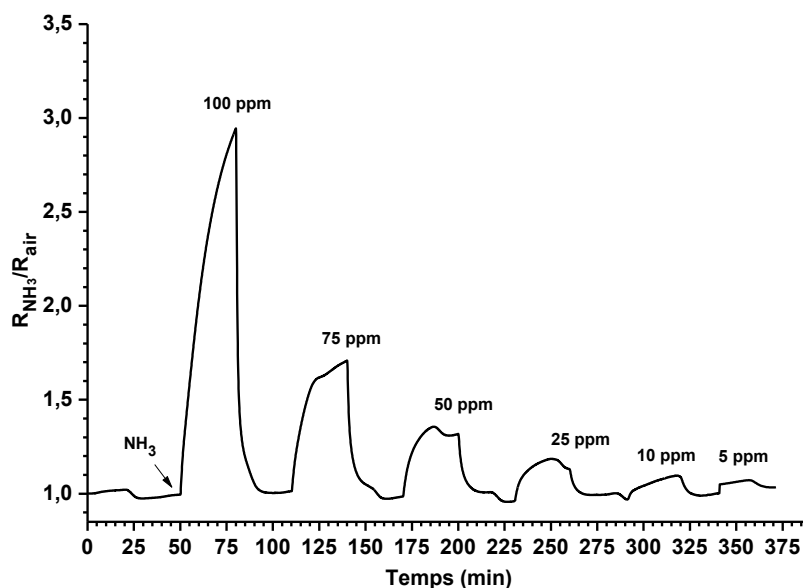


Figure III.23 : Réponse des capteur $\text{SnO}_2(\text{al})$ -300°C/3h à différentes concentrations d'ammoniac.

III.5.6. Détection de NH_3 par les couches $\text{SnO}_2(\text{aq})$

De façon similaire au cas de l'étude de l'ozone et ne perdant pas de vue que l'objectif de ce travail de thèse porte sur le développement d'une couche sensible fonctionnant à température ambiante, il est nécessaire de vérifier que les couches sensibles de dioxyde d'étain élaborées par voie aqueuse ($\text{SnO}_2(\text{aq})$) ne conduisent pas à de meilleurs résultats que les couches $\text{SnO}_2(\text{al})$ en terme de sensibilité à l'ammoniac.

Dans cette optique, des tests de détection d'ammoniac ont été réalisés en utilisant une couche $\text{SnO}_2(\text{aq})$ recuite à 500°C pendant trois heures. Ces conditions de recuit ont été choisies en référence aux résultats de Khun et al. [19] pour la détection de l'ammoniac à température ambiante par des couches épaisses ($32\ \mu\text{m}$). Après stabilisation des capteurs sous air sec, la couche sensible a été exposée, à température ambiante, à un flux d'ammoniac (100 ppm) pendant 10 minutes puisque le temps de réponse qui correspond sensiblement à 90% de la réponse finale est de l'ordre de 3 minutes. Un rinçage sous air sec est ensuite réalisé afin de recouvrer la réponse initiale des capteurs. Pour évaluer la répétabilité à court terme des mesures, chaque acquisition est répétée trois fois.

Les réponses électriques obtenues (Figure III.24) indiquent une augmentation du signal électrique du capteur de l'ordre de 118% lorsque ce dernier est en présence d'ammoniac.

Néanmoins, il est important de noter qu'une dérive légère de la ligne de base (réponse sous air) se produit lorsque l'ammoniac est détecté à plusieurs reprises. En effet, même si l'on assiste à une évolution rapide de la réponse électrique lors de l'adsorption de l'ammoniac sur la couche sensible, le processus de désorption est quant à lui très lent et une exposition très longue sous un flux d'air est nécessaire pour retrouver la valeur de la résistance initialement obtenue sous air.

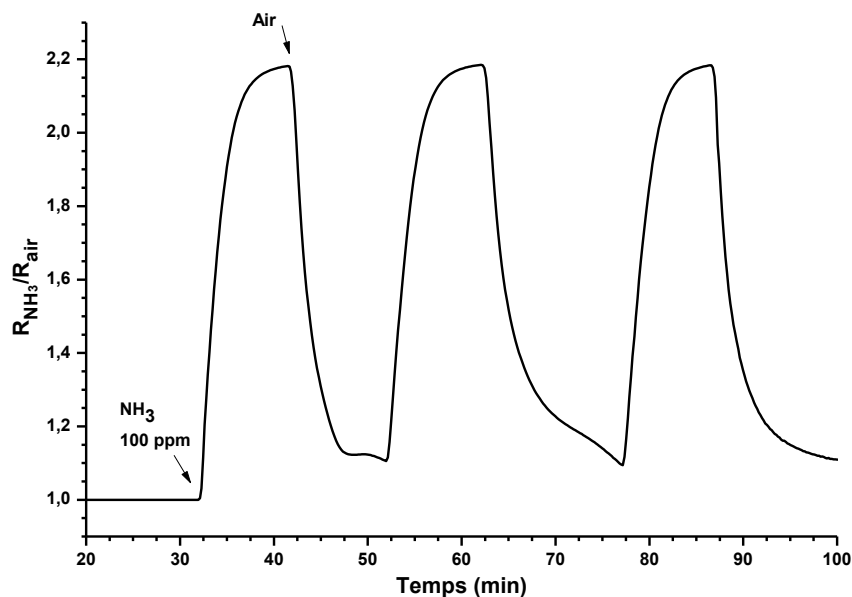


Figure III.24 : Réponse électrique du capteur $\text{SnO}_2(\text{aq})$ recuit à $500^\circ\text{C}/3\text{h}$ sous flux d'ammoniac à 100 ppm.

La Figure III.25 montre l'évolution de la réponse électrique obtenue lorsque le capteur est successivement exposé à des atmosphères dont la teneur en ammoniac décroît (100 ppm, 75 ppm, 50 ppm, 25 ppm, 10 ppm et 5 ppm). Pour chaque concentration d'essai, les capteurs ont été exposés à l'air (15 min) et au flux de polluants (10 min). Les résultats ont montré que ce type de capteurs permet de détecter aisément des concentrations d'ammoniac de l'ordre de 5 ppm.

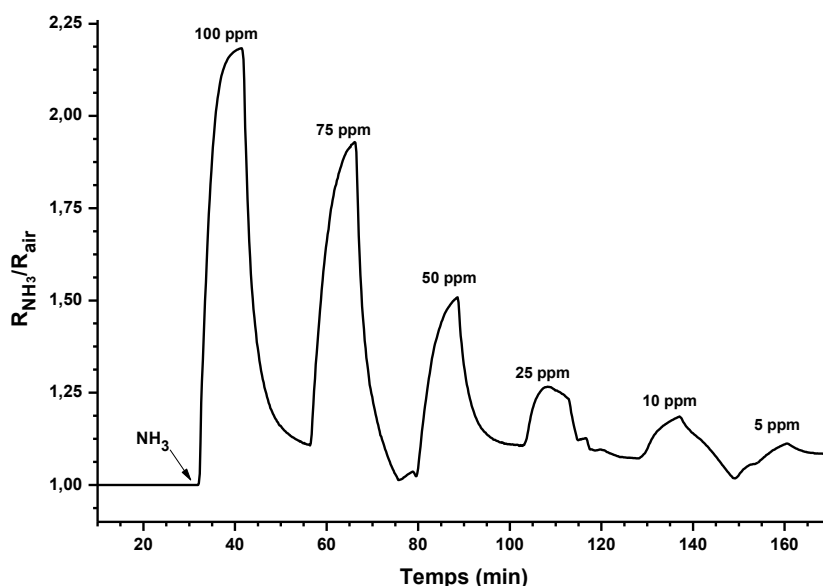


Figure III.25 : Réponse du capteur $\text{SnO}_2(\text{aq})$ recuit à $500^\circ\text{C}/3\text{h}$ à différentes concentrations d'ammoniac.

En première approche, ces résultats montrent le fort potentiel de ces couches en vue de leur utilisation comme couches sensibles dédiées à la détection d'ammoniac. En effet ces couches sont réversibles et permettent la détection de 5 ppm de NH_3 au minimum. Afin de pouvoir

comparer avec précision les caractéristiques de chacune des couches testées ($\text{SnO}_2(\text{al})$ et $\text{SnO}_2(\text{aq})$), les courbes de réponses obtenues pour la détection d'ammoniac avec chacune de ces couches sont rassemblées sur la Figure III.26.

La lecture de cette figure conduit aux remarques suivantes :

- la réactivité de l'ammoniac vis-à-vis des couches sensibles de dioxyde d'étain est plus forte pour $\text{SnO}_2(\text{aq})$ que pour $\text{SnO}_2(\text{al})$. En effet, les pentes à l'origine des courbes de réponses électriques sont égales à 0,11 et 0,33 min^{-1} pour $\text{SnO}_2(\text{al})$ et $\text{SnO}_2(\text{aq})$ respectivement ;
- les deux couches minces ont la même amplitude de réponse (de l'ordre de 118%) à 10 minutes d'exposition à 100 ppm de NH_3 à température ambiante ;
- la couche $\text{SnO}_2(\text{aq})$ atteint un palier d'équilibre beaucoup plus rapidement que la couche $\text{SnO}_2(\text{al})$. Ceci correspond à un phénomène de saturation des sites d'adsorption de l'ammoniac en surface. Ce phénomène étant obtenu beaucoup plus tard avec les couches $\text{SnO}_2(\text{al})$, il est probable que ces dernières possèdent des sites d'adsorption de l'ammoniac en nombre plus important que sur les couches $\text{SnO}_2(\text{aq})$. Dans le cas de $\text{SnO}_2(\text{al})$, la surface se retrouve saturée après 30 minutes d'exposition et une réponse l'ordre de 218%.

Au regard de ces données, les couches $\text{SnO}_2(\text{al})$ moins efficaces sur des temps courts de réponse semblent plus rapides en temps de recouvrement ce qui peut être un point positif pour le développement ultérieur de capteurs de gaz pour l'ammoniac.

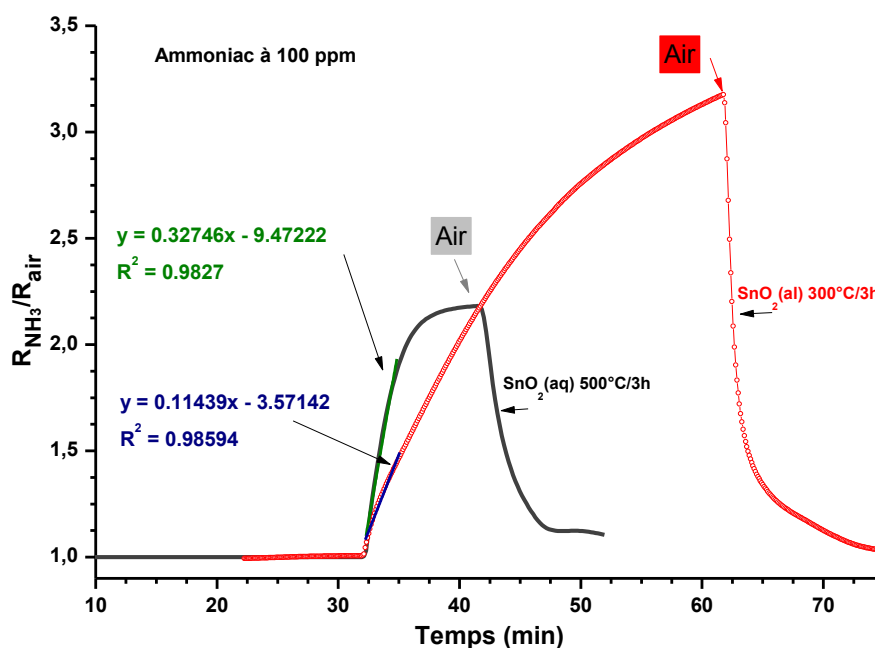


Figure III.26 : comparaison des réponses des capteurs $\text{SnO}_2(\text{al})$ -300°C/3h et $\text{SnO}_2(\text{aq})$ -500°C/3h à 100 ppm de NH_3 à température ambiante.

Le tableau III.2 regroupe quelques performances de détection de NH_3 par des capteurs à base de SnO_2 . En comparant les données bibliographiques de ce tableau, on peut constater que nos couches peuvent détecter avec une forte sensibilité de basses concentrations de NH_3 (5 ppm) à température ambiante (20°C).

Tableau III.2 : Comparaison de quelques performances de détection de NH_3 par des capteurs à base de SnO_2 .

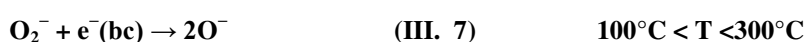
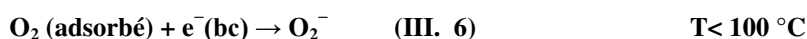
Méthode d'élaboration	Épaisseur de la couche (e) et taille de grains (d)	Température optimale de fonctionnement du capteur ($^{\circ}\text{C}$)	Réponse maximale du capteur	Limite de détection	Référence
Sol-gel en milieu alcoolique	e= 100 nm d= 32 nm	20	218% (100 ppm)	5 ppm	Ce travail
Sol-gel en milieu aqueux	e= 100 nm	20	118 % (100 pm)	5 ppm	Ce travail
Langmuir-Blodgett (LB)	d = 8nm e = 15 nm	25	4% (9 ppm)	5 ppm	[15]
Sol-gel à partir de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	d = 35 nm e = 32 μm	25	694,4% (50 ppm)	---	[19]
Langmuir-Blodgett (LB)	d = 8 nm t = 113 Å	25	50 % (30 ppm)	5 ppm	[14]
Sol-gel à partir de SnCl_4 et NaOEt	e = 35 nm	350	100 % (10% vol.)	0.05% vol (environ 500 ppm)	[20]
PECVD	nanorods (5-15 nm de diamètre et 160-300 nm de longueur)	200	40% (500 ppm)	100 ppm	[21, 22]

III.5.7. Discussion

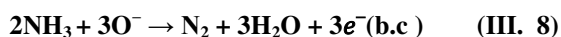
Faisons une synthèse de l'ensemble des résultats obtenus en ce qui concerne l'étude de la détection de l'ammoniac à température ambiante par des couches de SnO_2 élaborées par voie sol-gel en milieux aqueux ou organiques.

Dans les grandes lignes la détection de l'ammoniac par ces deux types de couches est possible et efficace puisqu'à température ambiante, des teneurs inférieures à 10 ppm ont pu être détectées. Concernant les couches $\text{SnO}_2(\text{al})$, il a été montré que les conditions de recuit (température et durée) jouent un rôle prépondérant sur l'efficacité de détection. Les résultats relatifs à l'étude de l'influence de la température de travail sur l'efficacité de détection méritent que l'on s'attarde sur les phénomènes particuliers rencontrés dans ce cas. En effet, l'existence d'une température « charnière » évaluée à 150°C , met en évidence deux phénomènes distincts. Au-delà de cette température, l'interaction de l'ammoniac conduit à une diminution de la résistance électrique, ce qui apparaît logique compte tenu des caractères

semi-conducteur de type N de SnO_2 et réducteur de NH_3 . Les mécanismes d'interactions de ce type sont connus et mentionnés à plusieurs reprises dans la littérature. Pour des capteurs semi-conducteur à base d'oxyde métallique, le mécanisme de détection de gaz est généralement expliqué en termes de changement de conductance soit par adsorption d'oxygène de l'air sur la surface et/ou par réaction directe de l'oxygène ou de l'oxygène interstitiel du réseau avec les gaz à détecter. Dans le premier cas, l'oxygène de l'air s'adsorbe en surface du capteur en captant des électrons de la bande de conduction pour former des espèces oxygène chargés négativement. Ces espèces sont les principaux responsables de la détection des gaz cibles. La coexistence, sous forme d'équilibres, des différentes espèces oxygène dépend essentiellement de la température de fonctionnement (III.5, III.6, III.7) [19, 23, 24] :



Suivant les espèces adsorbées, la zone de déplétion formée en raison du piégeage d'électrons par l'oxygène augmente la résistance de la surface de la couche de SnO_2 . Dans ce cas, lorsque la couche mince SnO_2 est exposée à NH_3 , l'ion oxygène adsorbé réagit avec ce gaz réducteur en libérant les électrons piégés dans la bande de conduction de l'oxyde d'étain. Cela conduit à une réduction de la résistance de SnO_2 comme le montre la figure III.21, lorsque la température de fonctionnement est supérieure à 200°C . Ce processus logique peut être décrit par de la réaction (III.8) qui conduit à la formation de gaz réducteur N_2 [19, 25, 26].



En revanche, pour des températures inférieures à 150°C , nous assistons au phénomène inverse et inattendu, c'est-à-dire à une augmentation de la résistance du matériau sensible sous l'effet de l'ammoniac. Dans ce cas, la réponse électrique du capteur rapide et réversible à température ambiante suggère une interaction relativement faible entre les espèces gazeuse et la surface de SnO_2 . Ainsi, ce phénomène inverse peut être attribué à l'interaction électrostatique entre les atomes d'hydrogène de l'ammoniac ayant une charge partielle positive et les espèces oxygénées chargées négativement en surface du matériau sensible [27]. Le gaz ammoniac adsorbé peut ainsi jouer le rôle de centres actifs de diffusion, réduisant la mobilité électrique des porteurs libres et conduisant ainsi à l'augmentation de la résistance [4, 28].

Le phénomène semblable a été récemment rapporté par Betty et al. [15] dans une étude utilisant un capteur de gaz à basé des films ultra-minces de SnO_2 non-stoechiométriques préparés par la technique de Langmuir-Blodgett. Par spectroscopie d'impédance, ces auteurs ont observé une diminution rapide de la conductivité en présence de NH_3 à la température ambiante due au gaz adsorbé à la surface qui d'après ces auteurs, peut agir comme des centres de diffusion aux joints de grains diminuant ainsi la conductance électrique du matériau.

À 150°C , les deux comportements opposés produits en même temps conduisent à une couche de SnO_2 insensible. Ce comportement a également été observé par Khun [19] et Kim et al. [4] lors de la détection d'ammoniac en utilisant respectivement des capteurs de gaz à base des films épais de SnO_2 ou à base de films constitués de nanotiges de WO_3 .

III.6. Conclusion

Nous avons consacré la première partie de ce chapitre à l'équipement et à la procédure de mesures sous gaz, permettant de déterminer les performances des couches d'oxydes en fonction de la température de fonctionnement et de la concentration gazeuse. Ensuite, le comportement de couches synthétisées par voies aqueuse et alcoolique vis-à-vis des polluants cibles (O_3 et NH_3) a été étudié.

Concernant la détection de l'ozone, ce chapitre présente de nouveaux résultats. En effet, jusqu'à présent la détection de ce gaz a été possible à l'état de traces seulement à l'aide des capteurs à base d'oxyde métallique fonctionnant à températures élevées. Les résultats présentés dans ce chapitre ont souligné l'importance du processus sol-gel utilisé pour l'élaboration des couches sensibles. Le procédé sol-gel en milieu alcoolique a permis de développer des couches très sensibles à l'ozone, travaillant à température ambiante à l'inverse des couches élaborées par voie aqueuse qui sont quasiment insensibles à ce gaz.

L'étude des paramètres influant sur la détection nous a permis de dégager les conditions optimales d'élaboration et de fonctionnement des capteurs qui sont :

- voie de synthèse alcoolique;
- température de recuit : $400^{\circ}C$;
- durée de recuit : 3h;
- température de fonctionnement des capteurs : température ambiante.

Les résultats obtenus ont montré que la couche la plus sensible « $SnO_2(al)-3h-400^{\circ}C$ » présente un comportement « capteur » permettant de corréliser les amplitudes de réponses aux concentrations. Signalons que des concentrations inférieures à 60 ppb ont été détectées pour des durées d'exposition sous ozone inférieures à 1 min.

Pour ce qui est de l'ammoniac, les deux voies de synthèse par procédé sol-gel permettent de fabriquer avec succès des capteurs sensibles à ce gaz fonctionnant à température ambiante.

Comme dans le cas de l'ozone, le comportement capteur des couches élaborées par les deux voies de synthèse a été validé. Les capteurs développés ont permis la discrimination des différentes concentrations de NH_3 .

Les résultats obtenus confirment que les réponses électriques de détection de l'ammoniac sont réversibles et proportionnelles à la concentration de ce dernier. La concentration minimale détectée avec $SnO_2(al)$ et $SnO_2(aq)$ est de l'ordre de 5 ppm. Cette sensibilité obtenue à température ambiante est intéressante pour le développement de capteurs d'ammoniac puisque ces dispositifs permettent de détecter des concentrations inférieures à 16,7 ppm correspondant au niveau maximum autorisé pour la détection olfactive.

En comparant les caractéristiques de chacune des couches $SnO_2(al)$ et $SnO_2(aq)$, nous avons constaté que les couches $SnO_2(aq)$ sont plus sensibles à l'ammoniac que les couches $SnO_2(al)$. Toutefois, le phénomène de saturation des sites d'adsorption en surface est rapidement atteint (10 min) avec les couches $SnO_2(aq)$ correspondant à un signal électrique de 118%. Ces

dernières possèdent des sites d'adsorption de l'ammoniac en nombre plus faible que sur les couches $\text{SnO}_2(\text{al})$ dont la surface n'est saturée qu'après 30 minutes d'exposition d'ammoniac avec une réponse l'ordre de 218%.

Ces résultats prometteurs démontrent que cette voie de synthèse (sol-gel) simple de mise en œuvre peut être utilisée pour développer des capteurs SnO_2 efficaces et capables de détecter l'ozone, l'ammoniac et probablement une large variété d'autres gaz à température ambiante.

Il est admis que les performances de détection des capteurs à base d'oxydes métalliques sont fortement dépendantes de leurs microstructures (taille des grains, propriétés de surface, texture, forme,...). En vue de contrôler ces caractéristiques et par suite améliorer encore les performances de nos capteurs, nous avons adopté la stratégie consistant en l'addition de surfactants. Cette étude fera l'objet du chapitre suivant.

Liste des figures du chapitre III :

Figure III.1 : Différentes étapes permettant de réaliser la photolithographie	101
Figure III.2 : Dépôt d'électrodes métalliques par pulvérisation cathodique	101
Figure III.3 : Electrodes de mesure en peignes interdigités	102
Figure III.4 : Image MEB (coupe transversale) des couches (a) $\text{SnO}_2(\text{aq})$ et (b) $\text{SnO}_2(\text{al})$	103
Figure III.5 : Circuit électrique utilisé pour la mesure de la variation de conductance électrique des capteurs de gaz.	103
Figure III.6 : Interface Labview développée pour la mesure des réponses électriques des capteurs.	104
Figure III.7 : Banc de test ozone.	105
Figure III.8 : Banc de test ammoniac.	105
Figure III.9 : Cellule de test sous gaz	105
Figure III.10 : Détection d'ozone (217 ppb) à température ambiante par le capteur $\text{SnO}_2(\text{al})$	107
Figure III.11 : Réponses électriques obtenues à température ambiante pour la détection de 217 ppb de O_3	108
Figure III.12 : Étude de la répétabilité à court terme des réponses à l'ozone par les deux couches sensibles	109
Figure III.13 : Influence de la température de fonctionnement sur la détection d'ozone (217 ppb).	110
Figure III.14 : Réponse de capteur " $\text{SnO}_{2(\text{al})-300^\circ\text{C}-1\text{h}}$ " à différentes concentrations d'ozone	111
Figure III.15 : Influence de la température de recuit sur la détection d'ozone.	112
Figure III.16 : Influence de la durée du recuit sur la sensibilité à l'ozone.	113
Figure III.17 : Mécanismes d'interaction $\text{O}_3 / \text{SnO}_2(\text{al})$ en fonction de la température du capteur.	115
Figure III.18 : Influence de la température de recuit sur la détection d'ammoniac	118
Figure III.19 : Influence de la durée du recuit à 300°C sur la détection d'ammoniac (100 ppm).	119
Figure III.20 : Performances de détection à température ambiante des capteurs $\text{SnO}_2(\text{al})$ traités à 300°C pendant 1, 3 et 5h en fonction de la taille des cristallites.	120
Figure III.21 (a&b) : Influence de la température de fonctionnement sur la détection d'ammoniac (100 ppm).	121
Figure III.22 : Répétabilité à court terme des réponses électriques obtenues pour la détection d'ammoniac (100 ppm)	122
Figure III.23 : Réponse des capteur $\text{SnO}_{2(\text{al})-300^\circ\text{C}/3\text{h}}$ à différentes concentrations d'ammoniac.	123
Figure III.24 : Réponse électrique du capteur $\text{SnO}_2(\text{aq})$ recuit à $500^\circ\text{C}/3\text{h}$ sous flux d'ammoniac à 100 ppm	124
Figure III.25 : Réponse du capteur $\text{SnO}_2(\text{aq})$ recuit à $500^\circ\text{C}/3\text{h}$ à différentes concentrations d'ammoniac	124
Figure III.26 : comparaison des réponse des capteurs $\text{SnO}_2(\text{al})-300^\circ\text{C}/3\text{h}$ et $\text{SnO}_2(\text{aq})-500^\circ\text{C}/3\text{h}$ à 100 ppm de NH_3 à température ambiante	125

Liste des tableaux du chapitre III :

Tableau III.1 : Comparaison de quelques performances de détection d’ozone par des capteurs à base de SnO ₂	116
Tableau III.2 : Comparaison de quelques performances de détection de NH ₃ par des capteurs à base de SnO ₂	126

Index des références bibliographiques du chapitre III :

- [1] C.N. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, Grain-size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements, *Sensors and Actuators B-Chemical* 3(2) (1991) 147-155.
- [2] D.S. Vlachos, P.D. Skafidas, J.N. Avaritsiotis, The effect of humidity on tin-oxide thick-film gas sensors in the presence of reducing and combustible gases, *Sensors and Actuators B-Chemical* 25(1-3) (1995) 491-494.
- [3] D.H. Kim, J.Y. Yoon, H.C. Park, K.H. Kim, CO₂-sensing characteristics of SnO₂ thick film by coating lanthanum oxide, *Sensors and Actuators B-Chemical* 62(1) (2000) 61-66.
- [4] Y.S. Kim, S.C. Ha, K. Kim, H. Yang, S.Y. Choi, Y.T. Kim, J.T. Park, C.H. Lee, J. Choi, J. Paek, K. Lee, Room-temperature semiconductor gas sensor based on nonstoichiometric tungsten oxide nanorod film, *Applied Physics Letters* 86(21) (2005) p213105.
- [5] G. Korotcenkov, I. Blinov, V. Brinzari, J.R. Stetter, Effect of air humidity on gas response of SnO₂ thin film ozone sensors, *Sensors and Actuators B-Chemical* 122(2) (2007) 519-526.
- [6] T. Takada, K. Suzuki, M. Nakane, Highly sensitive ozone sensor, *Sensors and Actuators B-Chemical* 13(1-3) (1993) 404-407.
- [7] G. Korotcenkov, B.K. Cho, L. Gulina, V. Tolstoy, Ozone sensors based on SnO₂ films modified by SnO₂-Au nanocomposites synthesized by the SILD method, *Sensors and Actuators B-Chemical* 138(2) (2009) 512-517.
- [8] G. Korotcenkov, B.K. Cho, Ozone measuring: What can limit application of SnO₂-based conductometric gas sensors?, *Sensors and Actuators B-Chemical* 161(1) (2012) 28-44.
- [9] A. Gaddari, F. Berger, M. Amjoud, J.B. Sanchez, M. Lahcini, B. Rhouta, D. Mezzane, C. Mavon, E. Beche, V. Flaud, A novel way for the synthesis of tin dioxide sol-gel derived thin films: Application to O₃ detection at ambient temperature, *Sensors and Actuators B: Chemical* 176(0) 811-817.
- [10] G. Korotcenkov, I. Blinov, M. Ivanov, J.R. Stetter, Ozone sensors on the base of SnO₂ films deposited by spray pyrolysis, *Sensors and Actuators B-Chemical* 120(2) (2007) 679-686.
- [11] T. Becker, L. Tomasi, C. Bosch-von Braunmuhl, G. Muller, G. Fagli, E. Comini, Ozone detection using low-power-consumption metal-oxide gas sensors, *Sensors and Actuators a-Physical* 74(1-3) (1999) 229-232.
- [12] L. Berry, J. Brunet, Oxygen influence on the interaction mechanisms of ozone on SnO₂ sensors, *Sensors and Actuators B-Chemical* 129(1) (2008) 450-458.
- [13] G. Korotcenkov, V. Macsanov, V. Tolstoy, V. Brinzari, J. Schwank, G. Faglia, Structural and gas response characterization of nano-size SnO₂ films deposited by SILD method, *Sensors and Actuators B-Chemical* 96(3) (2003) 602-609.
- [14] S. Choudhury, C.A. Betty, K.G. Girija, S.K. Kulshreshtha, Room temperature gas sensitivity of ultrathin SnO₂ films prepared from Langmuir-Blodgett film precursors, *Applied Physics Letters* 89(7) (2006) 071914 (3pp).

- [15] C.A. Betty, S. Choudhury, K.G. Girija, Discerning specific gas sensing at room temperature by ultrathin SnO₂ films using impedance approach, *Sensors and Actuators B-Chemical* 173 (2012) 781-788.
- [16] G. Korotcenkov, A. Cerneavski, V. Brinzari, A. Vasiliev, M. Ivanov, A. Cornet, J. Morante, A. Cabot, J. Arbiol, In₂O₃ films deposited by spray pyrolysis as a material for ozone gas sensors, *Sensors and Actuators B-Chemical* 99(2-3) (2004) 297-303.
- [17] N. Yamazoe, New approaches for improving semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators B-Chemical* 5(1-4) (1991) 7-19.
- [18] D. Kohl, Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices, *Sensors and Actuators* 18(1) (1989) 71-113.
- [19] K.K. Khun, A. Mahajan, R.K. Bedi, SnO₂ thick films for room temperature gas sensing applications, *Journal of Applied Physics* 106(12) (2009) p 124509.
- [20] A. Teeramongkonrasmee, M. Sriyudthsak, Methanol and ammonia sensing characteristics of sol-gel derived thin film gas sensor, *Sensors and Actuators B-Chemical* 66(1-3) (2000) 256-259.
- [21] A. Forleo, L. Francioso, S. Capone, F. Casino, P. Siciliano, O.K. Tan, H. Hui, Fabrication at wafer level of miniaturized gas sensors based on SnO₂ nanorods deposited by PECVD and gas sensing characteristics, *Sensors and Actuators B-Chemical* 154(2) (2011) 283-287.
- [22] A. Forleo, L. Francioso, S. Capone, F. Casino, P. Siciliano, O.K. Tan, H. Hui, Wafer-Level Fabrication and Gas Sensing Properties of miniaturized gas sensors based on Inductively Coupled Plasma Deposited Tin Oxide Nanorods, *Procedia Chemistry*, Volume 1, Issue 1, September 2009, Pages 196-199
- [23] C.M. Ghimbeu, J. Schoonman, M. Lumberras, M. Siadat, Electrostatic spray deposited zinc oxide films for gas sensor applications, *Applied Surface Science* 253(18) (2007) 7483-7489.
- [24] F. Hellegouarc'h, F. Arefi-Khonsari, R. Planade, J. Amouroux, PECVD prepared SnO₂ thin films for ethanol sensors, *Sensors and Actuators B-Chemical* 73(1) (2001) 27-34.
- [25] I. Jimenez, A.M. Vila, A.C. Calveras, J.R. Morante, Gas-sensing properties of catalytically modified WO₃ with copper and vanadium for NH₃ detection, *Ieee Sensors Journal* 5(3) (2005) 385-391.
- [26] D. H. Yun, sensitive and selective ammonia gas sensor, in: H.H. C. H. Kwon, S. Kim, K. Lee, H. G. Song, and J. E. Kim (Ed.), *Proceedings International Solid State Sensors and Actuators Conference (Transducers 97)* 2 (1997) 959.
- [27] W. Gopel, K.D. Schierbaum, SnO₂ sensors - current status and future-prospects, *Sensors and Actuators B-Chemical* 26(1-3) (1995) 1-12.
- [28] R.Y. Korotkov, A.J.E. Farran, T. Culp, D. Russo, C. Roger, Transport properties of undoped and NH₃-doped polycrystalline SnO₂ with low background electron concentrations, *Journal of Applied Physics* 96(11) (2004) 6445-6453.

CHAPITRE IV

Amélioration des propriétés de détection de SnO_2 par ajout de dispersant

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous sommes intéressés à la détection de l'ozone et de l'ammoniac, par des capteurs $\text{SnO}_2(\text{aq})$ et $\text{SnO}_2(\text{al})$ élaborés sans d'additif selon deux voies : aqueuse et organique. Nous avons vu comment la réponse des capteurs peut varier en fonction des conditions d'élaboration (nature du solvant), de la température ou du temps de recuit, ou encore de la température de fonctionnement du capteur.

Dans ce chapitre, nous allons envisager d'optimiser encore les caractéristiques de détection des couches sensibles par ajout d'agent surfactant (TX-100) dans le sol d'étain. En s'appuyant sur les résultats précédents ayant montré des meilleures performances de détection des couches de type $\text{SnO}_2(\text{al})$ par rapport aux couches de type $\text{SnO}_2(\text{aq})$, nous n'envisagerons ici pour cette raison, que la modification des sols en milieux alcoolique conduisant aux couches $\text{SnO}_2(\text{al})$, nommées $\text{SnO}_2(\text{al})$ -TX dans la suite de ce chapitre. L'ajout de TX-100, tensioactif non-ionique influe sur propriétés des sols, en modifiant en particulier la taille des nanoparticules et leur dispersion dans le sol. Les résultats présentés dans ce chapitre visent à étudier l'effet de ce tensioactif sur les propriétés de détection des gaz oxydant (O_3) et réducteur (NH_3). Une comparaison des performances de détection à température ambiante des couches $\text{SnO}_2(\text{al})$ -TX avec celles de $\text{SnO}_2(\text{al})$ sera réalisée afin de mettre évidence l'effet de l'ajout de surfactant dans les sols.

Rappelons que pour préparer les couches modifiées $\text{SnO}_2(\text{al})$ -TX, nous avons ajouté des quantités variables de triton (TX-100) à hauteur de 0,3 à 3 μl dans 6 g de sol alcoolique stable. Le mélange obtenu est laissé sous agitation dans un flacon fermé pendant 12 heures à température ambiante.

IV.1. Détection de l'ozone

IV.1.1. Détection à température ambiante

IV.1.1.1. Influence de la quantité de TX-100

La figure IV.1 montre la réponse de détection à température ambiante des couches SnO_2 recuites à 300°C pendant 1h, en fonction de la quantité de TX-100 ajoutée au sol. La concentration d'ozone utilisée ici a été fixée à 217ppb. Pour tous les capteurs étudiés, l'exposition au flux d'ozone se traduit par une augmentation de la résistance électrique des couches sensibles. Ce comportement électrique, déjà rencontré dans le cas des couches $\text{SnO}_2(\text{al})$ sans ajout de TX-100, correspond à un comportement attendu dans le cas de la

détection d'un gaz oxydant par un semi-conducteur de type N. En effet, dans ce cas l'ozone est réduit (gain d'électrons) et la surface sensible est oxydée (perte d'électrons). Cette perte d'électrons par le matériau sensible induit une diminution du nombre d'électrons disponibles dans le matériau qui se traduit du point de vue électrique par une diminution de la conductivité du matériau et donc par une augmentation de la résistance électrique. Comme on peut le constater, les réponses des capteurs dépendent de la quantité de TX-100 ajoutée dans le sol précurseur. La meilleure réponse est obtenue pour un volume de 0,3 μL . L'augmentation du signal est de l'ordre de 94% pour les couches $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{-0,3\mu\text{L}-300^\circ\text{C}/1\text{h}}$ alors qu'elle n'était que de 19% pour les couches $\text{SnO}_2(\text{al})$.

Il apparaît donc ici que l'ajout de dispersant dans certaines proportions améliore considérablement les performances de détection d'ozone par les couches sensibles de type $\text{SnO}_2(\text{al})$. Néanmoins, l'augmentation de sensibilité des couches développées ne semble pas proportionnelle à la quantité de dispersant ajoutée au sol. En effet, l'ajout de quantités de dispersant supérieures à 3 μL n'améliore pas les réponses électriques puisque dans un cas (1,5 μL) les amplitudes de réponses diminuent et dans un autre cas (3 μL) c'est le temps de recouvrement qui est sensiblement allongé.

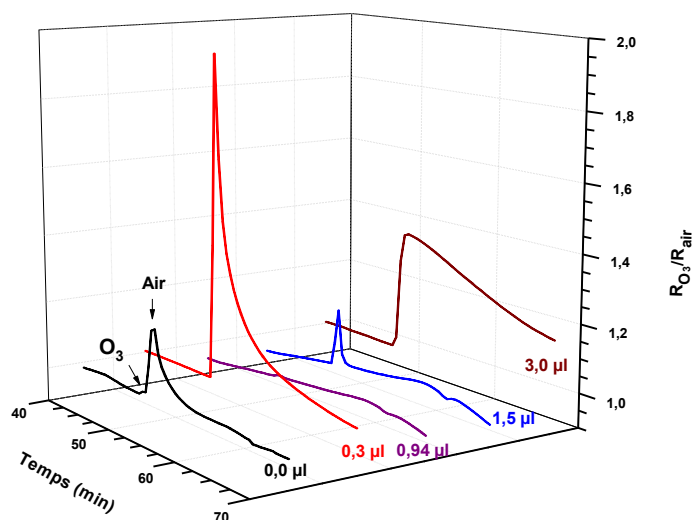


Figure IV.1 : Influence de la quantité de TX-100 sur les réponses des capteurs SnO_2 à l'ozone.

Ceci peut être expliqué en considérant l'influence de TX-100 sur la taille des cristallites de SnO_2 . En effet, le suivi du profil d'évolution de la réponse maximale des différents capteurs développés en fonction de l'évolution de la dimension des cristallites pour différents volumes de TX-100 (figure IV.2) met en exergue une relation étroite entre l'amplitude des réponses électriques et la taille des cristallites. Il est en effet possible de corréler la sensibilité des couches sensibles à la taille des cristallites de dioxyde d'étain. La diminution de la taille des cristallites engendre une nette augmentation de la réponse de capteur. Rappelons que ce type de corrélation n'a pas été observée avec les couches SnO_2 non modifiées. Ces résultats de détection illustrent l'importance la concentration de ce surfactant sur l'efficacité de détection de l'ozone. Par conséquent, seule la formulation $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{-0,3\mu\text{L}}$ sera envisagée pour la suite de cette étude.

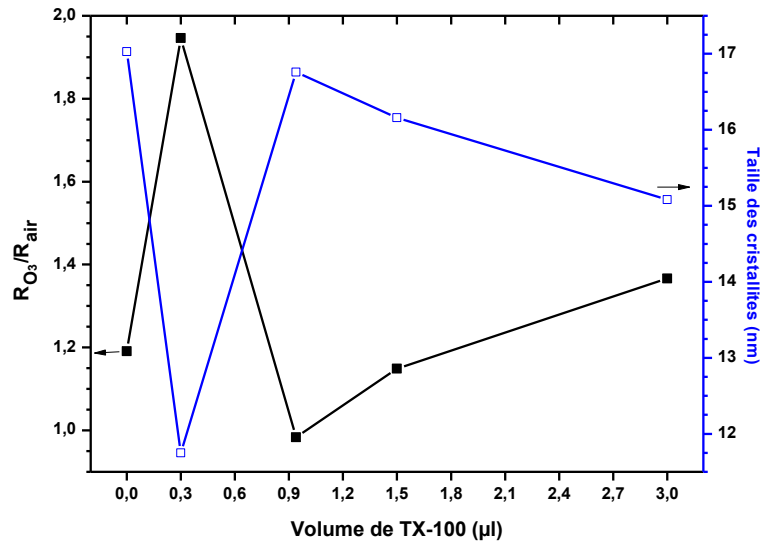


Figure IV.2 : Influence de la taille des cristallites sur l'efficacité de détection de l'ozone.

IV.1.1.2. Influence de la température de recuit

Les réponses électriques des couches $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{0,3\mu\text{l}}$ recuites pendant une heure à 300°C et à 400°C vis-à-vis de 217 ppb d'ozone (Figure IV.3) montrent une nette dépendance du comportement des capteurs à la température de recuit. Comparée à la couche sensible recuite à 300°C conduisant à la plus forte amplitude de réponse électrique avec une augmentation de signal de 94%, la couche recuite à 400°C est quasiment insensible à l'ozone (3%). Ce comportement peut être corrélé à la taille des cristallites qui croît de 11,8 à 23,0 nm en augmentant la température de recuit de $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{0,3\mu\text{l}}$ pendant une heure de 300°C et à 400°C (chapitre II- V.2. Etude par diffraction des rayons X).

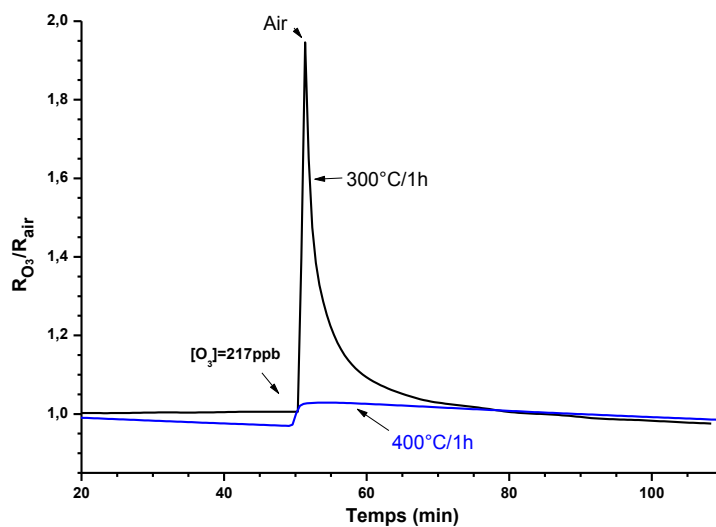


Figure IV.3 : Influence de la température de recuit sur la réponse de capteur $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{0,3\mu\text{l}}$.

IV.1.1.3. Influence de temps de recuit

Afin d'évaluer l'influence de la durée du recuit à température constante (300°C), des tests de détection d'ozone ont été réalisés en utilisant deux couches de type $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{0,3\mu\text{l}}$, l'une recuite pendant 1 heure et l'autre pendant 3 heures. Les résultats, présentés sur la Figure IV.4, montrent une nette différence d'efficacité entre les deux couches. En effet, une augmentation de la durée du recuit induit de manière évidente une perte de sensibilité à l'ozone. La forte amplitude de la réponse relative (94%) obtenue pour la couche recuite pendant 1h peut être due à la faible taille des cristallites (11,8 nm) de dioxyde d'étain calciné durant 1h comparée à celle obtenue (15,5 nm) après recuit pendant 3h (chap II-paragraphe II.5.2. Tableau II-6). Cette chute de l'amplitude de la réponse électrique du capteur peut aussi être corrélée à la morphologie des surfaces des couches. En effet, l'augmentation du temps de recuit de 1h à 3h engendre une diminution des contacts inter-granulaires (Chap II-paragraphe II.5.3- Figure II.33 (a et b)).

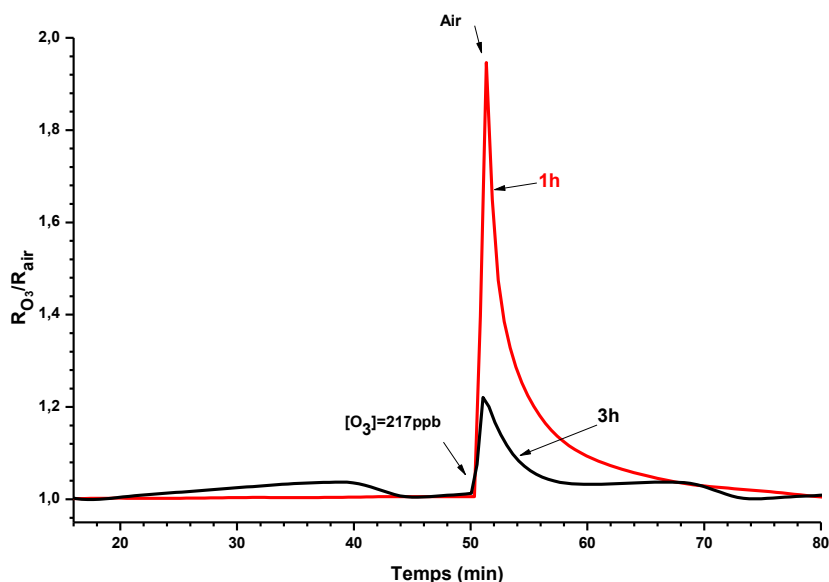


Figure IV.4 : Influence de la durée du recuit sur la détection d'ozone.

IV.1.1.4. Influence de la teneur en ozone

Comme précédemment et afin de pouvoir envisager ces couches sensibles $\text{SnO}_2(\text{al})$ modifiées par le surfactant TX-100, nous avons vérifié la proportionnalité de sa réponse à des teneurs variables en ozone. Pour réaliser cette étude, le capteur est soumis à des concentrations comprises entre 174 et 500 ppb d'ozone à température ambiante. Les résultats représentés sur la figure IV.5 montrent que l'amplitude de réponse augmente avec la concentration du gaz cible. Ce capteur présente une forte réponse (90%) à l'ozone même à une concentration inférieure à 174 ppb. En outre, il n'est pas saturé, même après avoir été exposé à 500 ppb d'ozone, prouvant la grande surface de $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}$ exposée à O_3 pendant 1 min et la disponibilité des sites d'adsorption de ce gaz.

Ces résultats témoignent du comportement «capteur» de la couche $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{0,3\mu\text{l}}\text{-}300^\circ\text{C}/1\text{h}$ dans le cas de la détection d'un flux d'ozone, dans la mesure où l'on peut corréler les amplitudes de réponses de détection aux concentrations de ce composé cible.

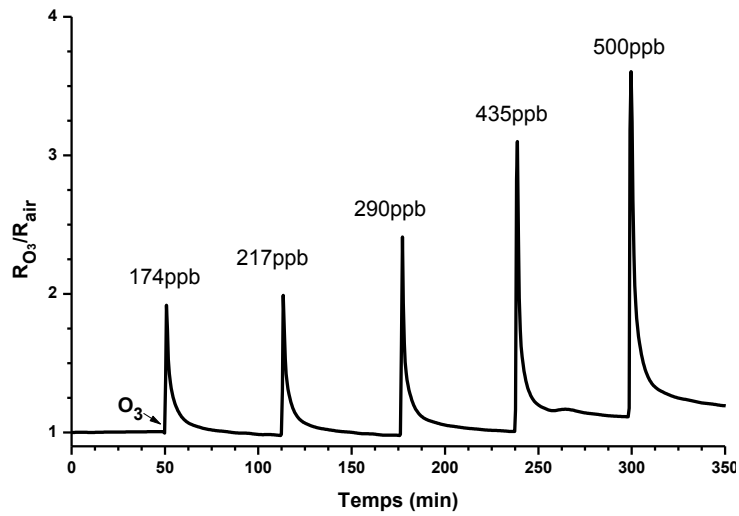


Figure IV.5 : Détection de l’ozone à différentes concentrations à température ambiante.

IV.1.2. Influence de la température de fonctionnement sur la réponse à O_3

L'effet de la température de fonctionnement sur la réponse de capteur $SnO_2(al)-TX_{0,3\mu l}$ recuit à $300^\circ C$ pendant 1h, à des températures allant de l’ambiante à $350^\circ C$ est rapporté sur la figure IV.6.

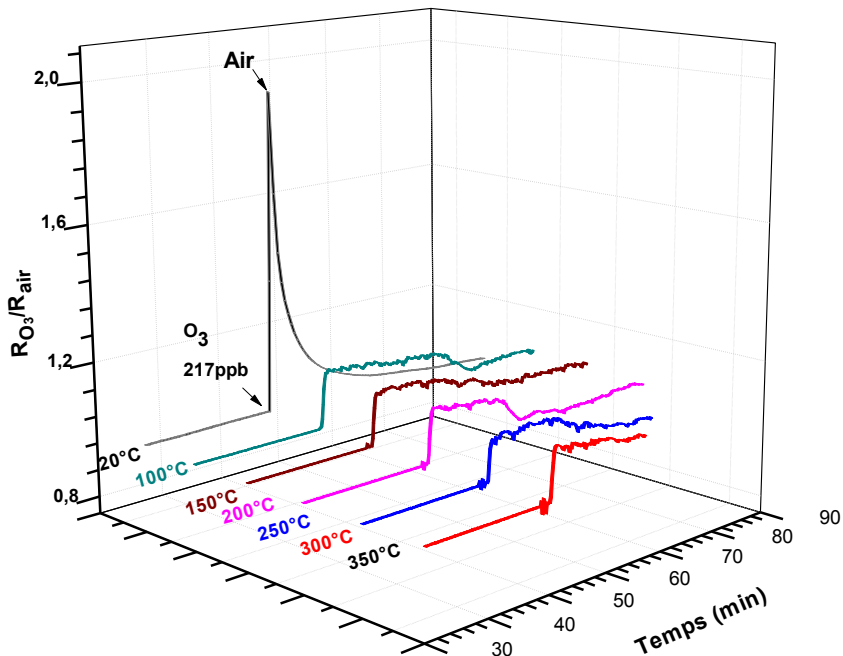
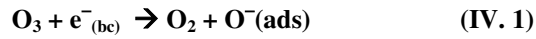


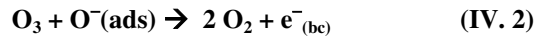
Figure IV.6 : Influence de la température de travail sur la détection d’ozone.

Pour mieux dégager l'effet de TX-100, les réponses électriques des couches SnO₂(al) et SnO₂-TX_{0,3μl} traitées dans les mêmes conditions, sont comparées en fonction de la température de travail sur la figure IV.7. L'analyse de ces résultats montre que :

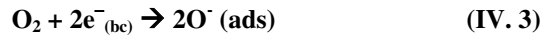
la plus forte amplitude de réponse de SnO₂-TX_{0,3μl} est obtenue à température ambiante alors qu'elle l'est à 100°C avec SnO₂(al), cette augmentation de la résistance peut être expliquée par l'adsorption dissociative de O₃ selon la réaction (IV.1),



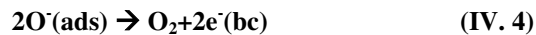
- à 100°C, les sensibilités des deux capteurs sont très proches,
- entre 100°C et 250°C, la réponse du capteur modifié par le dispersant diminue légèrement comparée à celle de SnO₂(al), cette diminution de la résistance est due à la réaction de O₃ avec les espèces O⁻ présents en surface dans ce domaine de température, selon l'équation (IV.2). Dans le cas de SnO₂(al), ce domaine est plus restreint (100°C - 200°C),



- entre 250°C et 300°C, on assiste à une faible augmentation de la réponse de SnO₂-TX_{0,3μl} imputée à l'adsorption dissociative du dioxygène en surface de l'oxyde selon la réaction (IV. 3). Dans le cas de SnO₂(al), cette augmentation commence à 200°C,



- au delà de 300°C, la résistance des types de capteurs diminue à nouveau suite la désorption des espèces O⁻ (issues de O₂) selon la réaction (IV.4):



L'effet le plus marquant du dispersant sur la détection de O₃ réside dans le fait que la meilleure détection est observée à température ambiante avec une nette amélioration de la sensibilité de presque cinq fois plus grande que celle de SnO₂ non modifié.

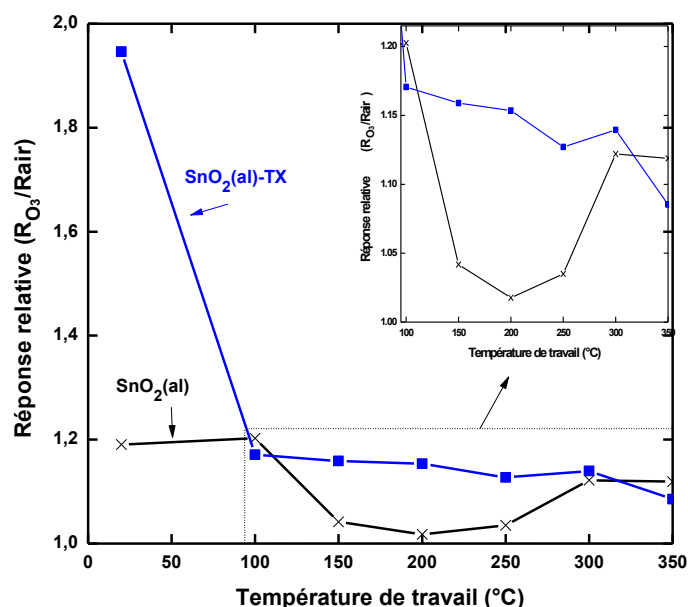


Figure IV.7 : Influence de la température de travail sur la détection d'ozone par les capteurs SnO₂(al) et SnO₂-TX_{0,3μl}.

L'étude exposée dans ce paragraphe met bien en exergue l'influence de l'ajout de dispersant triton TX-100® ajouté au sol alcoolique et des traitements thermiques des couches sur les propriétés de détection des capteurs élaborés. L'optimisation de ces conditions d'élaboration a permis de fixer les conditions opératoires conduisant à une couche sensible optimisée pour la détection de l'ozone. Remarquons que les réponses des capteurs utilisant les couches sensibles modifiées par le surfactant présentent une nette augmentation d'amplitude par rapport à celles obtenues avec des capteurs à base de couches SnO₂(al) non modifiées.

IV.2. Détection de l'ammoniac

IV.2.1. Détection à température ambiante

IV.2.1.1. Influence de la concentration en TX-100

Les réponses électriques des couches minces de SnO₂(al)-TX, mesurées sous ammoniac à température ambiante en fonction de la teneur en triton X-100 sont illustrées sur la figure IV.8. En première approche et compte tenu que le dioxyde d'étain commence à cristalliser à partir de 300°C, le recuit a été réalisé à 300°C pendant une heure. L'optimisation des conditions de recuit sera réalisée ultérieurement dans ce chapitre. Nous remarquons que ces réponses sont dépendantes de la quantité du dispersant, la plus grande amplitude est obtenue avec la couche SnO₂(al)-TX_{1,5μl} (167 %). Cette tendance (figure IV.9) semble être corrélée avec l'évolution de la taille des cristallites de SnO₂ (Chapitre II-paragraphe II.5.2-tableau II-6). Toutefois, la dimension des grains n'est pas le seul paramètre influant sur la réponse des capteurs. En effet d'autres facteurs tels que la morphologie des couches, la porosité et la composition chimique de la couche affectent aussi les interactions gaz/solide. Rappelons que l'effet de la quantité de dispersant était clairement visible sur les micrographies MEB (Chap

II- paragraphe II.5.3. Observation par microscopie électronique à balayage (MEB). La morphologie de la couche est sous forme de fibres orientées lorsque la quantité ajoutée de TX-100 est de 1,5 μL alors qu'en dessous de cette valeur, les couches sont formées de nanoparticules avec un aspect plus au moins rugueux. Par ailleurs, Kiran Jain et al.[1] ont préparé par la méthode de précipitation des poudres nanocristallines d'oxyde d'étain en présence de Triton X-100. Les mesures de sensibilités vis-à-vis du gaz de pétrole ont montré une meilleure sensibilité des couches préparées avec TX-100 comparée à celle de SnO_2 sans surfactant dans la gamme de températures de fonctionnement des capteurs allant de 350-450°C. Ce résultat dénote l'importance de l'utilisation de TX-100 dans la préparation de SnO_2 pour la détection des gaz.

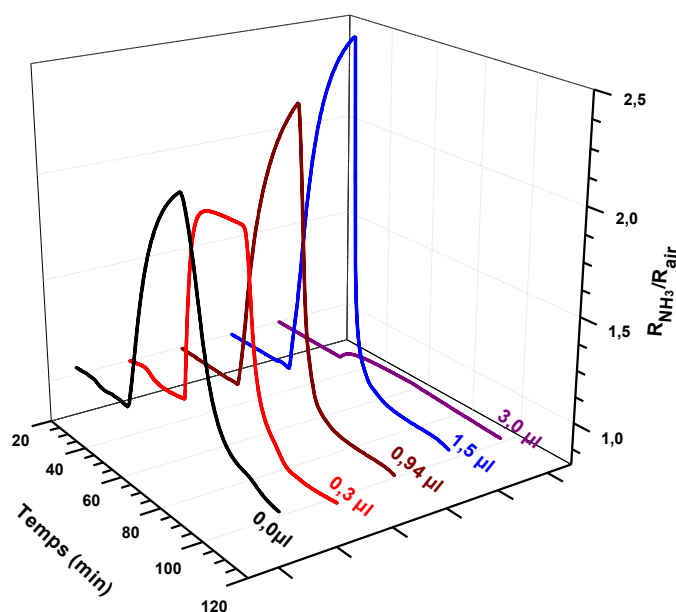


Figure IV.8 : Influence de la teneur en TX-100 sur la détection d'ammoniac (100 ppm) à température ambiante.

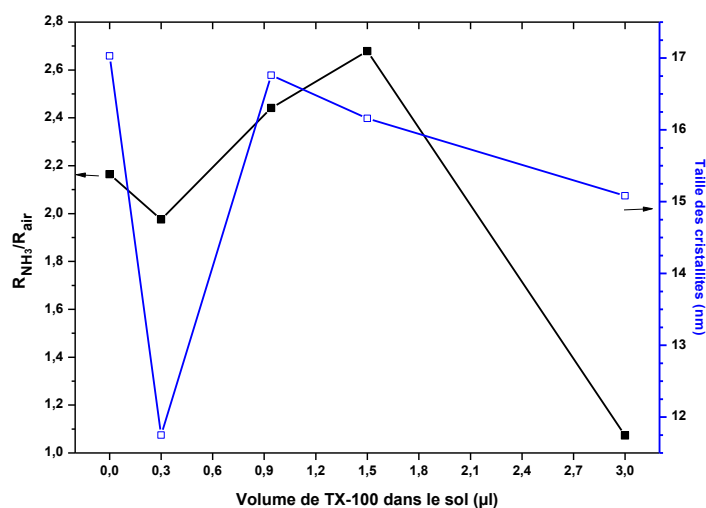


Figure IV.9 : Évolutions de la réponse des capteurs $\text{SnO}_2(\text{al})$ -TX recuits à 300°C/1h et de la taille des cristallites en fonction du volume de TX-100 ajouté au sol alcoolique.

IV.2.1.2. Influence de la température de recuit

Nous avons étudié l'influence de la température de recuit sous air pendant 1 heure sur les réponses du capteur le plus sensible : $\text{SnO}_2\text{-TX}_{-1,5\mu\text{l}}$ (figure IV.10). Cette figure montre que ce capteur devient quasiment inactif vis-à-vis de l'ammoniac après recuit à 400°C et que la meilleure réponse est observée avec un recuit à $300^\circ\text{C}/1\text{h}$. Un comportement semblable a été noté sur le capteur $\text{SnO}_2(\text{al})$ préparé sans TX-100 qui présente des amplitudes de réponses de l'ordre de 120% et (8%) après calcination pendant 1h à 300°C et à 400°C respectivement. A 450°C , la couche est quasi insensible à NH_3 .

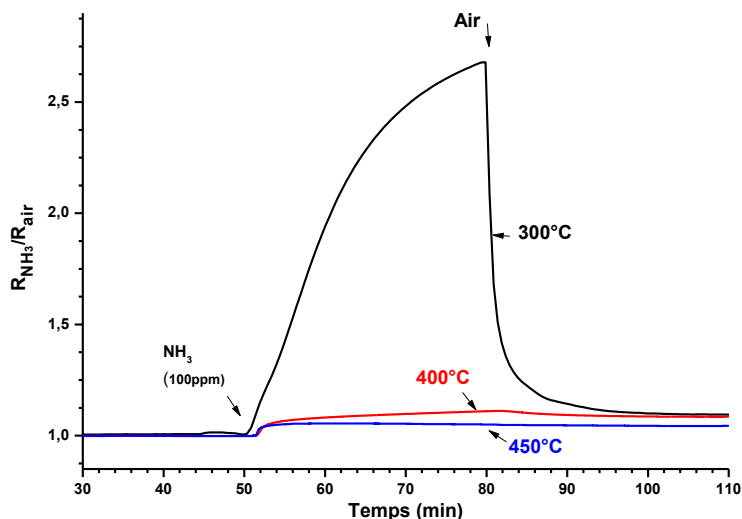


Figure IV.10 : Influence de la température de recuit sur la réponse de capteur $\text{SnO}_2\text{-TX}_{-1,5\mu\text{l-1h}}$.

Ce résultat peut être corrélé avec la taille des cristallites qui augmente avec la température de recuit faisant diminuer l'intensité de la réponse du capteur (Figure IV.11).

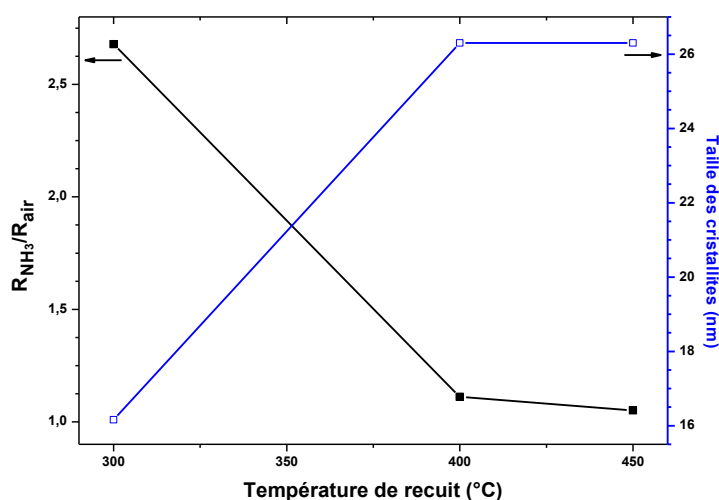


Figure IV.11 : Réponse des capteurs $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{-1,5\mu\text{l-1h}}$ et taille des cristallites en fonction de la température de recuit.

IV.2.1.3. Influence du temps de recuit

Les couches sensibles $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{-1,5\mu\text{l}}$ ont été par la suite recuites à 300°C pendant des durées de 1, 2 et 5 heures (Figure IV.12). En comparant les différentes amplitudes de réponses de ces capteurs sous 100 ppm d'ammoniac, on observe que la meilleure réponse (427%) est obtenue pour la durée de recuit la plus importante (5 heures).

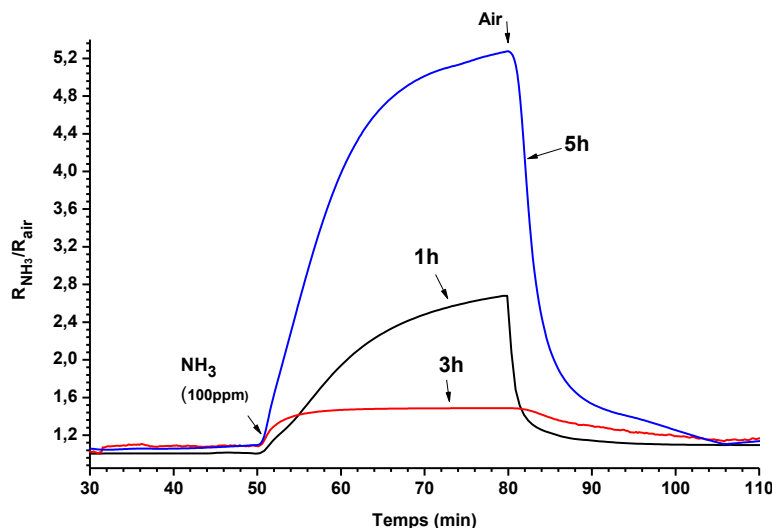


Figure IV.12 : Influence de la durée du recuit sur la réponse du capteur $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{-1,5\mu\text{l}-300^\circ\text{C}}$

La tendance des réponses enregistrées en fonction de la durée de recuit est aléatoire ne semble pas comme précédemment suivre l'évolution de la taille des cristallites. Ceci signifie que des paramètres autres que ceux étudiés ici ont très probablement une influence sur la sensibilité (surface spécifique, densité de matière en surface des électrodes, teneurs de composés organiques dans les couches,...). L'étude précise de l'influence d'autres paramètres que la taille des grains n'a pas été envisagée dans le cadre de ce travail et il est pour cette raison délicat d'émettre une hypothèse quant à l'origine des modifications de réponses électriques en fonction de la durée de la phase de recuit. Nous retiendrons néanmoins pour la suite de ce travail, les conditions optimales de préparation des couches sensibles suivantes : recuit à 300°C pendant 5 heures.

IV.2.1.4. Répétabilité à court terme du capteur

Pour réaliser cette étude, le capteur à base de $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{-1,5\mu\text{l}-300^\circ\text{C}/5\text{h}}$ est soumis à des cycles d'expositions répétées en ammoniac (30 min en ammoniac, 1h de temps de repos sous renouvellement d'air pur). L'analyse de ces cycles va permettre de déterminer la perte ou le gain de performance après chaque exposition ainsi que la réversibilité de la réponse du capteur. Le capteur a ainsi été exposé à trois pollutions successives en ammoniac (100 ppm). La variation de $R_{\text{NH}_3}/R_{\text{air}}$ en fonction de temps est présentée sur la Figure IV.13.

Ces résultats montrent des réponses électriques stables et répétables. La reproductibilité du capteur est bonne avec une dispersion des valeurs de moins de 8%.

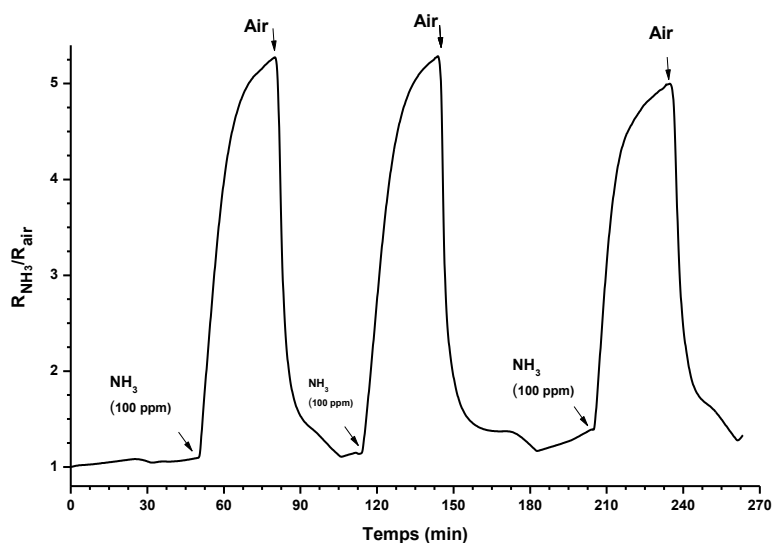


Figure IV.13 : Cycle d'exposition du capteur à base de $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX-1,5}\mu\text{l-300}^\circ\text{C/5h}$ à 100ppm de NH_3 à température ambiante.

IV.2.1.5. Influence de la teneur en ammoniac

Le capteur est soumis à des teneurs en NH_3 comprises entre 5 et 100 ppm. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.14. D'après celle-ci, on constate que la réponse du capteur augmente lorsque la concentration en ammoniac augmente. La discrimination des différentes concentrations prouve l'efficacité de ce capteur. La concentration minimale détectée avec cette couche est de l'ordre de 5 ppm avec une amplitude de réponse de 20%. Cette amplitude n'est que de 6% pour $\text{SnO}_2(\text{al})$ dans les mêmes conditions de détections d'ammoniac. Rappelons que le niveau maximum des concentrations en NH_3 autorisé pour la détection olfactive est de l'ordre de 16,7 ppm.

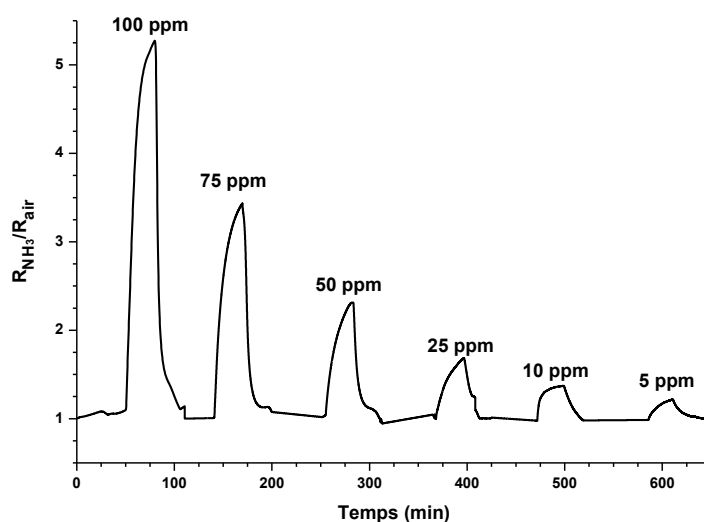


Figure IV.14 : Amplitudes de réponses en fonction de la teneur en ammoniac.

IV.2.2. Influence de la température de fonctionnement

Les résultats exposés dans le précédent paragraphe (IV.2.1) ont confirmé la nette amélioration de la détection de NH_3 à température ambiante en utilisant les couches sensibles élaborées par voie alcoolique en présence de 1,5 μL de TX-100, après recuit à 300°C/5h. Afin de procéder à une caractérisation approfondie du comportement de ces couches sensibles vis-à-vis de ce polluant, une étude de l'influence de la température de travail des capteurs sur l'efficacité de détection de ce gaz a été réalisée (Figure IV.15). La détection d'une concentration d'ammoniac de 100 ppm durant 30 minutes d'exposition, a été réalisée en chauffant la surface sensible à des températures comprises entre l'ambiante et 350°C.

Les résultats obtenus permettent les constations suivantes :

- Entre 20°C et 150°C, la sensibilité à l'ammoniac diminue brutalement. La plus grande amplitude de détection est obtenue à l'ambiante. Le processus de désorption de NH_3 est rapide à température ambiante suite à la faible énergie d'interaction de NH_3 avec la surface du capteur ;
- À 200 °C, la réponse du capteur est quasiment nulle ;
- Entre 250°C et 350°C, le comportement électrique du matériau est inversé, la résistance sous NH_3 diminue ce qui correspond au comportement normal d'un capteur résistif (type N) sous gaz réducteur à haute température. Ce comportement est tout à fait similaire à celui que nous avons observé dans les mêmes conditions de détection sur les capteurs élaborés par voie alcoolique sans dispersant (chap III-paragraphe III.5.3).

La figure IV.16 illustre l'influence de la température de fonctionnement sur les amplitudes de détections de l'ammoniac par les couches $\text{SnO}_2(\text{al})$ et $\text{SnO}_2\text{-TX}_{1,5\mu\text{l}}$ traitées dans les mêmes conditions. Cette figure met en exergue l'effet marquant de TX-100 sur la détection de NH_3 à température ambiante car au delà de 100°C, les réponses des deux couches sont proches l'une de l'autre.

L'ensemble des résultats présentés sur la détection de l'ammoniac ont permis de valider l'utilisation de la couche $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{1,5\mu\text{l-300}^\circ\text{C/5h}}$ pour le développement de capteurs hautement sensibles à température ambiante.

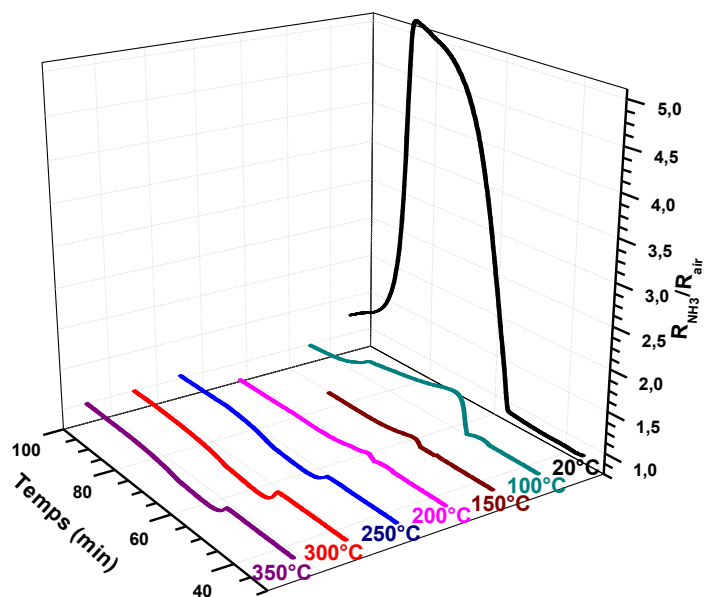


Figure IV.15 : Influence de la température de fonctionnement sur la détection de 100 ppm d'ammoniac par $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{1,5\mu\text{l}}$ recuit à 300°C pendant 5h

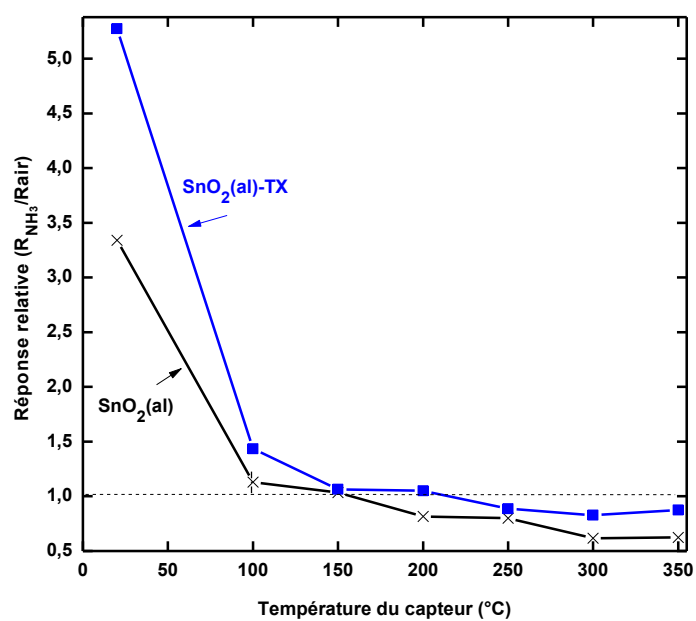


Figure IV.16 : Influence de la température de travail sur la détection d'ammoniac par les capteurs $\text{SnO}_2(\text{al})$ et $\text{SnO}_2\text{-TX}_{1,5\mu\text{l}}$.

IV.2.3. Comparaison des caractéristiques des capteurs élaborés avec et sans TX-100

Les conditions optimales de préparation et de fonctionnement des capteurs développés en présence ou non de dispersant TX-100 pour la détection de l'ammoniac sont regroupées dans le tableau IV.1. La comparaison des performances des deux capteurs $\text{SnO}_2(\text{al})_{-300^\circ\text{C}-3\text{h}}$ et $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{-1,5\mu\text{l}-300^\circ\text{C}-5\text{h}}$, vis-à-vis de NH_3 est illustrée sur la figure IV.17. L'effet du dispersant TX-100 sur l'amélioration de la sensibilité et sur la diminution du temps de réponse du capteur $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{-1,5\mu\text{l}-300^\circ\text{C}-5\text{h}}$ est évident. Toutefois, il nécessite plus de temps pour se régénérer que $\text{SnO}_2(\text{al})_{-300^\circ\text{C}-3\text{h}}$, ceci est tout à fait normal car la quantité de NH_3 adsorbée sur la couche modifiée est plus grande. Il est à noter que si l'on travaille sur des temps d'exposition plus courts de l'ordre de quelques minutes par exemple, l'amplitude des réponses électriques obtenues avec le capteur modifié sera plus importante que dans le cas de l'utilisation de couches de SnO_2 non modifiées. Les capteurs à base de couches de type $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}$ seront donc plus efficaces pour la détection d'ammoniac que les capteurs à base de couches de type $\text{SnO}_2(\text{al})$, ce qui montre en outre l'intérêt de la modification des sols d'étain par le surfactant. En comparant les caractéristiques de nos capteurs à celles de la littérature (Tableau IV.1), on constate qu'ils sont très sensibles et que leurs limites de détection sont proches de ceux de la littérature.

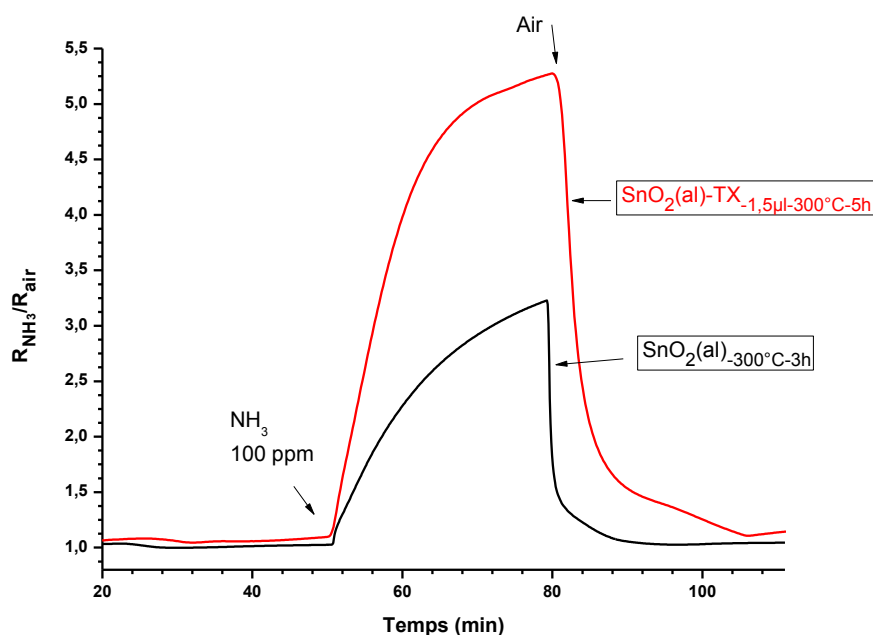


Figure IV.17 : Comparaison des caractéristiques des performances des deux capteurs

Tableau IV. 1 : Analyse comparative des performances des capteurs à base de SnO₂ en présence de NH₃

Méthode préparation	Température optimale du fonctionnement du capteur (°C)	Réponse maximale du capteur	Limite de détection	Référence
Sol-gel en milieu alcoolique SnO ₂ (al)-300°C-3h	20 (100 ppm)	218%	5 ppm	Ce travail
Sol-gel en milieu alcoolique SnO ₂ (al)-TX _{1,5} µL- 300°C-5h	20 (100 ppm)	427%	5 ppm	Ce travail
Langmuir- Blodgett(LB)	25 (9 ppm)	13%	5 ppm	[2]
Langmuir- Blodgett(LB)	25 (30 ppm)	50 %	5 ppm	[3]
Sol-gel à partir de SnCl ₄ et NaOEt	350 (10% vol.)	100 %	500 ppm.	[4]
PECVD	200 (500 ppm)	200 %	100 ppm	[5, 6]

IV.3. Conclusion

L'objectif de ce chapitre consiste en l'étude de l'influence de l'ajout de dispersant triton X-100[®] sur les performances de détection, à température ambiante de O₃ et de NH₃, par nos capteurs développés par voie alcoolique. L'optimisation de la quantité de TX-100 ajoutée dans le sol alcoolique ou encore de la température de fonctionnement et des conditions de recuit des couches de SnO₂ sur la réponse des capteurs nous a permis de cibler les conditions optimales de fonctionnement des capteurs. Les résultats obtenus soulignent l'importance de la morphologie et de la taille des cristallites qui présentent de profonds changements sur la surface active. Leur contrôle était une question clé pour améliorer la performance des capteurs. A cet égard, il a été montré qu'une surface fibreuse et homogène, obtenue avec 1,5 µL de TX-100 après recuit à 300°C/5h, est très favorable à la détection de NH₃ à température ambiante alors qu'une microstructure poreuse relativement dense nécessitant seulement 0,3µL recuite à 300°C/1h, favorise la détection de O₃ à température ambiante.

Les réponses des couches déposées en présence de TX-100 ont été améliorées de 243% à 290% pour l'ozone et de 218% à 427% pour l'ammoniac comparées avec celles des capteurs SnO₂ sans additif.

Liste des figures du chapitre IV :

Figure IV.1 : Influence de la quantité de TX-100 sur les réponses des capteurs SnO_2 à l'ozone.	136
Figure IV.2 : Influence de la taille des cristallites sur l'efficacité de détection de l'ozone.	137
Figure IV.3 : Influence de la température de recuit sur la réponse de capteur $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{-0,3\mu\text{l}}$	137
Figure IV.4 : Influence de la durée du recuit sur la détection d'ozone.	138
Figure IV.5 : Détection de l'ozone à différentes concentrations à température ambiante.....	139
Figure IV.6 : Influence de la température de travail sur la détection d'ozone.	139
Figure IV.7 : Influence de la température de travail sur la détection d'ozone par les capteurs $\text{SnO}_2(\text{al})$ et $\text{SnO}_2\text{-TX}_{-0,3\mu\text{l}}$	141
Figure IV.8 : Influence de la teneur en TX-100 sur la détection d'ammoniac (100 ppm) à température ambiante.	142
Figure IV.9 : Évolutions de la réponse des capteurs $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}$ recuits à $300^\circ\text{C}/1\text{h}$ et de la taille des cristallites en fonction du volume de TX-100 ajouté au sol alcoolique.....	142
Figure IV.10 : Influence de la température de recuit sur la réponse de capteur $\text{SnO}_2\text{-TX}_{-1,5\mu\text{l}-1\text{h}}$	143
Figure IV.11 : Réponse des capteurs $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{-1,5\mu\text{l}-1\text{h}}$ et taille des cristallites en fonction de la température de recuit.....	143
Figure IV.12 : Influence de la durée du recuit sur la réponse du capteur $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{-1,5\mu\text{l}-300^\circ\text{C}}$	144
Figure IV.13 : Cycle d'exposition du capteur à base de $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{-1,5\mu\text{l}-300^\circ\text{C}/5\text{h}}$ à 100ppm de NH_3 à température ambiante.	145
Figure IV.14 : Amplitudes de réponses en fonction de la teneur en en ammoniac.....	145
Figure IV.15 : Influence de la température de fonctionnement sur la détection de 100 ppm d'ammoniac par $\text{SnO}_2(\text{al})\text{-TX}_{-1,5\mu\text{l}}$ recuit à 300°C pendant 5h.....	147
Figure IV.16 : Influence de la température de travail sur la détection d'ammoniac par les capteurs $\text{SnO}_2(\text{al})$ et $\text{SnO}_2\text{-TX}_{-0,3\mu\text{l}}$	147
Figure IV.17 : Comparaison des caractéristiques des performances des deux capteurs	148

Liste des tableaux du chapitre IV :

Tableau IV. 1 : Analyse comparative des performances des capteurs à base de SnO_2 en présence de NH_3	149
---	-----

Index des références bibliographiques du chapitre IV :

- [1] KIRAN JAIN, RASHMI and S.T.LAKSHMIKUMAR, Preparation of Nanocrystalline Tin Oxide Powder for Gas Sensor Applications, J. Surface Sci. Technol., 21(3-4) (2005) 129-138.
- [2] C.A. Betty, S. Choudhury, K.G. Girija, Discerning specific gas sensing at room temperature by ultrathin SnO₂ films using impedance approach, Sensors and Actuators B-Chemical 173 (2012) 781-788.
- [3] S. Choudhury, C.A. Betty, K.G. Girija, S.K. Kulshreshtha, Room temperature gas sensitivity of ultrathin SnO₂ films prepared from Langmuir-Blodgett film precursors, Applied Physics Letters 89(7) (2006) 071914 (3pp).
- [4] A. Teeramongkonrasmee, M. Sriyudthsak, Methanol and ammonia sensing characteristics of sol-gel derived thin film gas sensor, Sensors and Actuators B-Chemical 66(1-3) (2000) 256-259.
- [5] A. Forleo, L. Francioso, S. Capone, F. Casino, P. Siciliano, O.K. Tan, H. Hui, Fabrication at wafer level of miniaturized gas sensors based on SnO₂ nanorods deposited by PECVD and gas sensing characteristics, Sensors and Actuators B-Chemical 154(2) (2011) 283-287.
- [6] A. Forleo, L. Francioso, S. Capone, F. Casino, P. Siciliano, O.K. Tan, H. Hui, Wafer-Level Fabrication and Gas Sensing Properties of miniaturized gas sensors based on Inductively Coupled Plasma Deposited Tin Oxide Nanorods, Procedia Chemistry, 1 (1) (2009) 196–199

Conclusion générale

L'objectif de l'étude présentée dans ce manuscrit portait sur l'élaboration par voie sol-gel des couches sensibles à base d'oxyde semi-conducteur SnO_2 pour la détection de l'ozone (gaz oxydant) et de l'ammoniac (gaz réducteur) à température ambiante et à l'état de traces.

A partir d'une synthèse bibliographique sur les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques, les problèmes rencontrés avec ces capteurs et les différentes solutions proposées pour abaisser la température de travail, nous avons fait le choix d'utiliser la méthode sol-gel pour synthétiser le dioxyde d'étain constituant le matériau sensible des capteurs de gaz. Le fait de pouvoir synthétiser des matériaux de dimensions nanométriques étant d'après la littérature une voie intéressante pour abaisser la température de fonctionnement des capteurs résistifs à base d'oxyde semi-conducteur, nous avons utilisé le procédé sol-gel pour développer une nouvelle voie de synthèse de dioxyde d'étain. L'ajustement des paramètres expérimentaux relatifs à ce procédé (solvant, concentration du dispersant, température et temps de recuit,...) a permis d'optimiser les conditions de préparation de la couche sensible et par la suite de contrôler les caractéristiques morphologiques et cristallographiques des couches sensibles développées.

Le travail réalisé décrit deux approches de synthèse de précurseurs du SnO_2 . La première approche concerne la synthèse par voie aqueuse dans laquelle une solution de tétrachlorure d'étain (SnCl_4) est neutralisée par une solution aqueuse d'ammoniaque (NH_3 , H_2O). La seconde approche consiste en la synthèse par voie organique par alcoololyse du tétrachlorure d'étain anhydre en présence de triéthylamine dans l'éthanol absolu. Pour contrôler la texture des couches obtenues par cette dernière voie, des petites quantités de surfactant TX-100, ont été ajoutées au sol alcoolique.

Les analyses physico-chimiques réalisées sur les matériaux élaborés ont contribué à la proposition de mécanismes réactionnels de détection pour les deux composés cibles. Les résultats obtenus ont particulièrement mis en évidence le rôle de la nature du solvant, de la température et du temps de recuit et de la concentration en dispersant sur morphologie des matériaux élaborés.

Dans tous les cas, l'analyse structurale des matériaux recuit au delà de 300°C a confirmé la formation de dioxyde d'étain de type cassitérite. En revanche, il a été montré que le mode de synthèse influe nettement sur les processus d'hydratation de la surface et sur la taille des cristallites obtenues après calcination. Les études ont montré que les matériaux synthétisés par voie alcoolique ont des tailles des cristallites plus importantes que ceux préparés par voie aqueuse, mais le point important qui ressort de ces caractérisations, porte sur le fait que les surfaces de dioxyde d'étain obtenues par voie alcoolique sont faiblement hydratées à l'inverse des surfaces élaborées par voie aqueuse qui elles le sont fortement. De même, les propriétés morphologiques des couches issues de la synthèse par voie aqueuse sont nettement différentes de celles obtenues par voie alcoolique. En effet, les analyses microscopiques ont révélé que les films obtenus par la première voie de synthèse sont denses, continus et uniformes alors que ceux élaborés par la seconde voie de synthèse sans dispersant, sont caractérisés par une surface constituées d'amas de forme nanométrique dont la densité diminue avec la température et la durée du recuit.

Après cette étape analytique, nous avons évalué les performances de détection d'ozone et d'ammoniac par les couches sensibles développées. Les résultats obtenus ont montré qu'à l'inverse des couches élaborées par voie aqueuse qui sont quasiment insensibles à l'ozone, le procédé sol-gel en milieu alcoolique a permis de développer des couches très sensibles à ce gaz à des teneurs de l'ordre de 60 ppb, inférieures au seuil limite de détection autorisé par l'Agence de Protection Environnementale (USA) qui est de 75 ppb. L'intérêt majeur et l'originalité de ces couches est la possibilité de détection de O_3 à température ambiante, ce dont aucune étude antérieure ne faisait état à l'origine de ce travail

L'étude des paramètres influant sur l'efficacité de détection de O_3 a permis de dégager les conditions optimales d'élaboration et de fonctionnement des capteurs. Les résultats obtenus ont montré que la couche la plus sensible « $SnO_2(al)$ -3h-400°C » présente un comportement « capteur » permettant de corrélérer les amplitudes de réponses aux concentrations d'ozone à température ambiante.

Pour ce qui est de l'ammoniac, les deux voies de synthèse par procédé sol-gel ont permis de fabriquer avec succès des capteurs sensibles à ce gaz à température ambiante. Dans les deux cas, le comportement « capteur » des couches a été validé. La concentration minimale détectée avec $SnO_2(al)$ et $SnO_2(aq)$ est de l'ordre de 5 ppm. Cette sensibilité obtenue à température ambiante est intéressante pour le développement de capteurs d'ammoniac puisque ces dispositifs permettent de détecter des concentrations inférieures à 16,7 ppm correspondant au niveau maximum autorisé pour la détection olfactive.

La comparaison des performances de détection des deux types de capteurs a révélé que les couches $SnO_2(aq)$ sont plus sensibles à l'ammoniac que les couches $SnO_2(al)$. Toutefois, l'amplitude de réponse de ces dernières est environ le double de celui des couches $SnO_2(aq)$ dont la surface dense se sature rapidement par adsorption de l'ammoniac.

En vue d'améliorer encore les performances de détection des deux gaz cibles, à température ambiante, nous avons envisagé de modifier les sols d'étain par addition de surfactant (TX-100), connu comme stabilisant du sol et agent influant sur la croissance du matériau. Pour les deux gaz, les résultats obtenus soulignent l'importance de l'ajout de ce dispersant et des conditions de recuit sur l'amélioration de leurs caractéristiques de détection. En effet, les réponses des couches déposées en présence de surfactant ont été améliorées de 207% à 310% pour l'ozone et de 218% à 427% pour l'ammoniac comparées avec celles des capteurs SnO_2 sans additif.

Pour expliquer les processus d'interactions capteur/gaz et des échanges électroniques responsables des variations de l'amplitude des réponses électriques des mécanismes de détection ont été proposés pour chacun des gaz.

En conclusion, ce travail original et pluridisciplinaire portant sur le développement de nouvelle formulation du sol d'étain permettant le dépôt de couches de SnO_2 de dimensions nanométriques a permis une avancée indéniable dans le domaine du développement de capteurs résistifs fonctionnant à température ambiante par comparaison aux couches d'oxyde métallique « classiques » nécessitant une température élevée pour fonctionner.

En fonction des résultats obtenus à l'issue de ce travail, les perspectives suivantes pourront être envisagées :

- transposer cette étude à la détection de nombreux gaz cibles oxydants et réducteurs, polaires et apolaires, autres que l'ozone et l'ammoniac ;
- caractérisation des couches avec des techniques avancées (Mössbauer, Raman, MET,...) pour corrélérer leurs performances de détection avec les paramètres d'influence ;
- étude de l'influence de l'humidité relative sur les réponses électriques en vue de d'affiner les mécanismes de détection proposés ;
- identifier la présence d'un gaz parmi un mélange (étude de la sélectivité entre les deux gaz).
- étude de l'effet d'autres dispersants non ioniques, cationiques et anioniques sur la morphologie des couches SnO₂ et sur l'efficacité de la détection gazeuse ;
- développer une plateforme analytique et sélective en associant en aval ces couches sensibles avec des dispositifs tels que les micro-préconcentrateurs et/ou les micro-colonnes chromatographiques déjà conçus et développés au laboratoire Chrono-Environnement de l'Université de Franche-Comté.

ملخص

درجات الحرارة المتعارف عليها لتشغيل معظم أجهزة الإحساس الكيميائي عادة ما تزيد عن 300 °م، الشيء الذي لا يمثل الظروف المواتية لعملها من حيث الاستقرار واستهلاك الطاقة. لهذا في خضم هذا العمل، قمنا بتطوير طريقة جديدة، بطريقة محلول-هلام (sol-gel)، لصناعة طبقات رقيقة لثاني أكسيد القصدير (SnO_2) حساسة لكشف الأوزون و الأمونيا في درجة حرارة الغرفة. التعديل من المعلمات التجريبية الخاصة لذات الطريقة (مذيب، درجة الحرارة و مدة الصلب...) مكنتنا من إيجاد الظروف المثلى لتحضير الطبقات الرقيقة و بالتالي التحكم في الخصائص الكيميائية و البنيوية للطبقات الحساسة المصنعة. في هذه الدراسة حضرنا سلائف SnO_2 بنهجين. النهج الأول يتعلق بالمسلك المائي الذي يعتمد على إذابة رباعي كلوريد القصدير (SnCl_4) في الماء المقطر ثم تعديل pH المحلول بإضافة محلول الأمونيا المائي (NH_3 , H_2O). أما النهج الثاني فيتعلق بالمسلك العضوي الذي يعتمد على حلحلة SnCl_4 بتواجد التريثيلامين ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) في الإيثانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) المطلق. للتحكم في بنية الطبقات المحصل عليها عن طريق الطريقة العضوية تم إضافة كمية قليلة من المشتتة TX-100 إلى المحلول الكحولي. النتائج المحصل عليها بينت بالخصوص دور طبيعة المذيب ظروف التلدين و تركيز TX-100 على التكوين و الشكل البنيوي لطبقات أكسيد القصدير المصنعة. وقد أظهرت عدة تقنيات لتشخيص المواد أن الرقائق المصنعة عن طريق النهج العضوي ($\text{SnO}_2(\text{al})$) ذات أحجام الحبيبات أكبر من تلك التي أعدت عن طريق النهج المائي ($\text{SnO}_2(\text{aq})$)، لكن النقطة الهامة التي تنبثق من هذا التشخيص تتعلق بكون سطح طبقة ثاني أكسيد القصدير $\text{SnO}_2(\text{al})$ ضعيف الرطوبة، عكس أسطح طبقات $\text{SnO}_2(\text{aq})$. و بالمثل، كشف التحليل المجهرى أن الطبقات المحصل عليها عن طريق النهج الأول كثيفة، متواصلة وموحدة، كما تتميز تلك المصنعة بالطريقة الثانية بكونها تتكون من مجموعات نانومترية ذات كثافة تتناقص مع ارتفاع درجة حرارة و مدة التلدين.

إن نتائج استكشاف الغاز بينت أن عكس الطبقات المحصل عليها بالطريقة المائية التي تفتقر للحساسية نسبيا للأوزون، طريقة محلول-هلام في الوسط الكحولي مكنت من تطوير طبقات حساسة جدا لهذا الغاز بحولي 60 ppb، أصغر من العتبة المسموح بها التي هي 75ppb. أصالة هذا العمل تكمن في كون الطبقات المطورة تسمح باستشعار الأوزون في درجة حرارة الغرفة الشيء الذي تفتقر إليه الدراسات السابقة. بالنسبة للأمونيا الطريقتين مكنتنا من تحضير مستشعرات حساسة لهذا الغاز في درجة حرارة الغرفة. القيمة الدنيا المستشعرة حوالي 5 أجزاء في المليون (5ppm) أصغر من 16,7ppm القيمة القصوى المسموح بها للاستشعار الشمي للإنسان.

أداء الكشف عن الغازين في درجة حرارة الغرفة قد تحسن بإضافة TX-100 في محلول ثاني أكسيد القصدير. في الواقع تضاعف ردود الطبقات المودعة بوجود TX-100 بمعامل 1,5 بالنسبة للأوزون و بمعامل 2 بالنسبة للأمونيا مقارنة بأجهزة الاستشعار المكونة من SnO_2 بدون إضافات. و أخيرا لشرح عملية التفاعل غاز/ SnO_2 قمنا باقتراح اليات الكشف لكل غاز درس في هذا البحث.

هذا العمل الأصيل و متعدد التخصصات يتيح تقدم لا يمكن إنكاره في تطوير أجهزة استشعار مقاومة تعمل في درجة حرارة الغرفة مقارنة بطبقات أكسيد المعادن الكلاسيكية التي تتطلب درجة حرارة عالية للعمل.

الكلمات المفتاحية : SnO_2 ، محلول-هلام، استشعار الغاز، الطبقات الرقيقة، الكشف في درجة حرارة الغرفة، كشف الأوزون، كشف الأمونيا.

Abstract

The conventional operating temperatures of most chemical gas sensors are generally above 300°C, which are not favorable to their functioning in terms of stability, repeatability and energy consumption. For this reason, in this study, we have developed a new method of thin film synthesis via sol-gel process, based on tin dioxide (SnO₂) sensitive detection of very low ozone and ammonia concentrations at room temperature (RT). The adjustment of the experimental parameters (solvent, concentration of dispersant, temperature and annealing time,...) has been optimized for the preparation of SnO₂ thin films highly sensitive to these target gases at RT. The precursors of SnO₂ were prepared using two approaches. The first one is a synthesis pathway in which an aqueous solution of tin tetrachloride (SnCl₄) is neutralized with an aqueous solution of ammonia (NH₃, H₂O). The second one consists of a synthesis of tin(IV) tetraethoxide by organic way via an alcoholysis reaction of anhydrous SnCl₄ in absolute ethanol in the presence of triethylamine. To better control the texture of SnO₂ layers obtained by this last route, small amounts of surfactant TX-100 were added to the alcoholic sol. The results particularly highlighted the importance of the nature of the solvent, annealing conditions and the concentration TX-100 on the composition and morphology of sensitive layers. This study showed that the materials synthesized by alcoholic way (SnO₂(al)) have crystallites size more important than those prepared by aqueous method (SnO₂(aq)), but most especially, the SnO₂(al) surface is weakly hydrated, compared to that of SnO₂(aq). Moreover, the microscopic analysis revealed evident differences between the two layer morphologies. In fact, the SnO₂(al) films exhibit porous nanostructures whereas the SnO₂(aq) layer rather appeared as a continuous film with a low porosity.

The electrical responses showed that both kinds of sensitive layers enabled the detection of ozone but the sensitivity was higher for the SnO₂(al) layers compared to that of SnO₂(aq) thin films. The alcoholic sol-gel process enabled the development of very sensitive layers to ozone, working at ambient temperature since concentrations lower than 60 ppb were detected. This value is lower than the limit ozone detection threshold which is 75 ppb. As regards the sensitivity to the ammonia, both synthesis ways enabled its detection at room temperature. The minimum concentration detected was 5 ppm, which is less than 16.7 ppm, corresponding to the maximum level allowed for olfactive detection. In addition, it was demonstrated that the performance of ozone and ammonia detection at room temperature, was improved by the addition of surfactant (TX-100) in the organic sol. Indeed, the sensitivities of SnO₂(al) layers prepared in the presence of TX-100 were multiplied by 1.5 and 2 for ozone and ammoniac respectively compared to those of SnO₂(al) sensors without additive.

The results of the physico-chemical characterization and the electrical responses using both layers led to the proposition of ozone and ammonia detection mechanisms using tin dioxide-based gas sensors.

Finally, the development, by a simple and inexpensive sol-gel method, of novel tin dioxide sensors able to monitor ozone and ammonia gases at room temperature, was successfully achieved. This original and multidisciplinary study, presents new and original results concerning the detection of ozone and ammonia whose detection was up to now reported to be possible at trace levels only by using metal oxide-based sensors working at high temperatures. This approach shed new light on fabricating toxic gas sensors based on metal oxides operating at room temperature.

Keywords: SnO₂, Sol-gel, Gas sensors, thin films, sensing at room temperature, Ozone detection, Ammonia detection.

Résumé

Les températures classiques de fonctionnement de la plupart des capteurs chimiques de gaz sont généralement supérieures à 300°C, ce qui ne représente pas les conditions favorables de leur fonctionnement en termes de stabilité, répétabilité et consommation énergétique. Pour ce, dans ce travail, nous avons développé une nouvelle méthode d'élaboration par voie sol-gel des couches minces à base de dioxyde d'étain (SnO_2) sensibles à la détection de l'ozone et de l'ammoniac à température ambiante et à l'état de traces. L'ajustement des paramètres expérimentaux relatifs à ce procédé (solvant, concentration du dispersant, température et temps de recuit,...) a permis d'optimiser les conditions de préparation des couches minces et par la suite de contrôler les caractéristiques chimiques et texturales des couches sensibles développées. Dans cette étude les précurseurs du SnO_2 ont été préparés selon deux approches. La première concerne la synthèse par voie aqueuse dans laquelle une solution de tétrachlorure d'étain (SnCl_4) est neutralisée par une solution aqueuse d'ammoniac (NH_3 , H_2O), quant à la seconde, elle consiste en la synthèse par voie organique qui consiste en une alcoololyse de SnCl_4 anhydre en présence de triéthylamine dans l'éthanol absolu. Pour contrôler la texture des couches obtenues au moyen de la synthèse par voie organique, des petites quantités de surfactant TX-100, ont été ajoutées au sol alcoolique. Les résultats obtenus ont particulièrement mis en évidence le rôle de la nature du solvant, des conditions de recuit et de la concentration en dispersant sur la composition et la morphologie des couches de dioxyde d'étain élaborées (cassitérite). Les études ont montré que les matériaux synthétisés par voie alcoolique ont des tailles des cristallites plus importantes que ceux préparés par voie aqueuse, mais le point important qui ressort de ces caractérisations, porte sur le fait que les surfaces de dioxyde d'étain obtenues par voie alcoolique sont faiblement hydratées, à l'inverse des surfaces élaborées par voie aqueuse qui elles le sont fortement. De même, les analyses microscopiques ont révélé que les films obtenus par la première voie de synthèse sont denses, continus et uniformes alors que ceux élaborés par la seconde voie de synthèse sont caractérisés par une surface constituée d'amas de forme nanométrique dont la densité diminue avec la température et la durée du recuit.

Les résultats de détection de gaz ont montré qu'à l'inverse des couches élaborées par voie aqueuse qui sont quasiment insensibles à l'ozone, le procédé sol-gel en milieu alcoolique a permis de développer des couches très sensibles à ce gaz à des teneurs de l'ordre de 60 ppb, inférieures au seuil limite autorisé qui est de 75 ppb. L'originalité de ce travail porte sur le fait que les couches développées permettent la détection de O_3 à température ambiante, ce dont aucune étude antérieure ne faisait état à l'origine de ce travail. Pour l'ammoniac, les deux voies de synthèse ont permis d'élaborer avec succès des capteurs sensibles à ce gaz, à température ambiante. La concentration minimale détectée de l'ordre de 5 ppm est inférieure aux 16,7 ppm correspondant au niveau maximum autorisé pour la détection olfactive par l'humain. Les performances de détection des deux gaz cibles, à température ambiante, ont été améliorées par addition dans les sols d'étain de surfactant (TX-100). En effet, les réponses des couches déposées en présence de surfactant ont été multipliées par un facteur 1,5 pour l'ozone et de 2 pour l'ammoniac, comparées avec celles des capteurs SnO_2 sans additif. Enfin, pour expliquer les processus d'interactions gaz/ SnO_2 , des mécanismes de détection ont été proposés pour chacun des gaz étudiés dans le cadre de ce travail de thèse.

Ce travail original et pluridisciplinaire permet une avancée indéniable dans le domaine du développement de capteurs résistifs fonctionnant à température ambiante par comparaison aux couches d'oxyde métallique « classiques » nécessitant une température élevée pour fonctionner.

Mots clés : SnO_2 , Sol-gel, Capteur de gaz, Couches minces, Détection à température ambiante, Détection de l'ozone, Détection de l'ammoniac.